

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-355923

(43)Date of publication of application : 10.12.2002

---

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

B32B 7/12

---

(21)Application number : 2001-165790 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.2001 (72)Inventor : YABUTA KATSUNORI  
AKAHORI RENICHI

---

(54) POLYIMIDE/METAL LAMINATE AND POLYIMIDE FILM SUITABLE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide/metal laminate and a flexible printed wiring board suitable as an electric machinery circuit operated without damaging function even under a high temperature and high humidity environment.

SOLUTION: A partially cured and/or partially dried polyamic acid film is immersed in water or an aqueous solution or coated with water or the aqueous solution and, thereafter, a polyamic acid is converted to a polyimide to obtain a polyimide film. This polyimide film and a metal layer are laminated to obtain the polyimide/metal laminate. The adhesive strength of the polyimide film and the metal layer per a pattern width of 1 mm after exposed to a 121°C/100% RH environment for 96 hr is not less than 60% as compared with that before exposure.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A polyimide film which applied to water or solution hardening and/or a polyamide acid film dried selectively, applied water or solution to immersion or this polyamide acid film selectively, and converted an amic acid into polyimide after that, and the polyimide / metal layered product which laminates a metal layer.

[Claim 2]The polyimide / the metal layered product according to claim 1 being not less than 60% before adhesive strength of a polyimide film in the 1-mm pattern width after being exposed to environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and a metal layer being exposed.

[Claim 3]partial -- hardening and/or a polyamide acid film dried selectively -- water or solution -- immersion -- or, The polyimide / the metal layered product according to claim 1 or 2 obtained by applying water or solution to this polyamide acid film, converting an amic acid into polyimide after that, and carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film, and nothing and this polyimide film.

[Claim 4]The polyimide / the metal layered product according to claim 3 obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with a vacuum deposition method.

[Claim 5]The polyimide / the metal layered product according to claim 3 obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film by sputtering process.

[Claim 6]The polyimide / the metal layered product according to claim 3 obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with wet plating.

[Claim 7]The polyimide / metal layered product which is the polyimide / the metal layered product according to any one of claims 1 to 6, and is obtained by laminating different metal from this metal after carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film.

[Claim 8]The polyimide / metal layered product which is the polyimide / the metal layered product according to any one of claims 1 to 7, and is obtained by laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives.

[Claim 9]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are epoxy adhesive.

[Claim 10]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are nylon system adhesives.

[Claim 11]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are acrylic adhesives.

[Claim 12]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are imide system adhesives.

[Claim 13]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are epoxy, nylon, an acrylic, and mixed stock adhesives of two or more kinds of ingredients chosen from imide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the suitable polyimide film for polyimide / metal layered product, and it excellent in the adhesive property. The retention of the adhesive strength after being exposed to the environment of an elevated temperature or high-humidity/temperature in detail in addition to the adhesive property in a normal state is high, for example, is related with the manufacturing method of the polyimide film which functions good also in the environment of an elevated temperature or high-humidity/temperature, and the polyimide / metal layered product using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, it comes to be used under which hotter and highly humid severe environment, and polyimide / metal layered product, and a flexible printed wiring board provided with the characteristic of bearing such environment are strongly called for as the miniaturization of an electric appliance and advanced features progress and the use of a flexible printed wiring board is expanded. A flexible printed wiring board carries out direct lamination of the metal, such as a polyimide film and copper, by methods, such as vacuum evaporation and plating, or laminates metal layers, such as a polyimide film and copper foil, via adhesives, Polyimide / metal layered product is produced and it is obtained by etching and patterning a metaled portion. Therefore, it has been required that hot and highly humid environment, such as the mechanical property, electrical property, etc., should be borne also about a polyimide film.

[0003]Especially, it is especially strong to bear such environment and the adhesive property of the polyimide film is searched for.

[0004]Various \*\*\*\*\* are tried about the adhesive improvement of the polyimide film until now.

[0005]For example, the art of improving an adhesive property is indicated by the patent No. 1948445 by adding the organic compound of a titanium system to a polyimide film.

[0006]The polyimide in which the surface adhesive strength by which the coat was carried

out to JP,06-073209,A with the metal salt which consists of Sn, Cu, Zn, Fe, Co, Mn, or Pd has been improved is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the art indicated by the patent No. 1948445, since a titanium atom existed also in that a film colors remarkably and the inside of a film at high concentration, there was a problem of the brittleness of a film falling.

[0008]The art indicated by JP,06-073209,A, A modification effect is shallow, since it is weak, a surface treatment layer is removed by processing aiming at the surface washing of a film, and an adhesion improvement effect is lost, or, this invention persons with the problem that the adhesive strength retention in an environmental test-proof is not enough etc., The above-mentioned conventional problem was solved, and as a result of repeating research wholeheartedly that the flexible printed wiring board using the polyimide / metal layered product, and this using the polyimide film excellent in the high resistance to environment, its manufacturing method, and this should be provided, it resulted in this invention.

[0009]

[Means for Solving the Problem]the polyimide / metal layered product concerning this invention -- partial -- hardening and/or a polyamide acid film dried selectively -- water or solution -- immersion -- or, They are a polyimide film which applied water or solution to hardening and/or a polyamide acid film dried selectively selectively, and converted an amic acid into polyimide after that, and the polyimide / metal layered product which laminates a metal layer.

[0010]The polyimide / metal layered product concerning this invention may be not less than 60% before adhesive strength of a polyimide film in the 1-mm pattern width after being exposed to environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and a metal layer being exposed.

[0011]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film.

[0012]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with a vacuum deposition method.

[0013]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film by sputtering process.

[0014]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with wet plating.

[0015]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by laminating different metal from this metal, after carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film.

[0016]In one operation pair mode, the polyimide / metal layered product concerning this

invention are obtained by laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives.

[0017] Said adhesives are epoxy adhesive, nylon system adhesives, acrylic adhesives, imide system adhesives, or these mixed stock adhesives preferably.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The polyimide / metal layered product of this invention have the characteristic excellent in the resistance to environment. They are polyimide / metal layered product with high reliability with in detail few falls of adhesive strength after being exposed to the high-humidity/temperature environment.

[0019] Hereafter, the embodiment of the manufacturing method of the polyimide film concerning this invention, a polyimide film, polyimide / metal layered product is described concretely.

[0020] First, a polyimide film concerning this invention and a manufacturing method for the same are explained.

[0021] Hardening or the polyamide acid film dried selectively can be manufactured in accordance with a publicly known method, if the point used in this invention of explaining in detail below selectively is removed. That is, a polyamide acid solution is cast and applied to a base material, and it is obtained by hardening chemically or thermally. Hardening chemically preferably is preferred from a viewpoint of the toughness of a film, breaking strength, and productivity.

[0022] Fundamentally, the polyamide acid which is a precursor of the polyimide used for this invention can apply all publicly known polyamide acid.

[0023] The polyamide acid used for this invention is usually manufactured by polymerizing under the controlled temperature conditions in the polyamide acid organic solvent solution which made dissolve a substantial equimolecular amount into an organic solvent, and was obtained in at least one sort of aromatic acid dianhydride, and at least one sort of diamine. these polyamide acid solutions -- usually -- 5 - 50wt% of concentration -- desirable -- 10 - 30wt% of concentration -- a charge is adjusted so that it may become 15 - 25wt% of concentration more preferably.

[0024] Although obtained by polyimide imide-izing polyamide acid, either the heat cure method and the chemicals cure method are used for imide-ization. The heat cure method is a method of advancing an imide-ized reaction only with heating without making a drying ring closure agent etc. acting. The chemicals cure method is a method of making the chemical conversion agent represented by acid anhydrides, such as an acetic anhydride, and the catalyst represented by tertiary amines, such as an isoquinoline, beta-picoline, and pyridine, acting on a polyamide acid organic solvent solution. The heat cure method may be used together by the chemicals cure method. The reaction condition of imide-izing may be changed by selection of the kind of polyamide acid, the thickness of a film, the heat cure method, and/or the chemicals cure method, etc.

[0025] On the partial target obtained by said heat cure method or the chemicals cure method, to hardening, the polyamide acid film dried selectively, or a polyimide film. The

polyimide film used for the polyimide / metal layered product of this invention is manufactured by converting polyamide acid into polyimide, after removing the excessive drop which remains in a film surface after water or solution is applied or immersed, and drying this film.

[0026]It is used in the meaning that a part of amide bond included in an early polyamide acid solution has imide-ized, saying the term "harden selectively" in this specification, or "dry selectively", or a part of volatile matter content contained in an early polyamide acid solution is carrying out evaporation desiccation. It differs from the term used for the purpose of hardening or being selectively dry to the whole film surface.

[0027]Here, the material used for the polyamide acid constituent which is a polyimide precursor is explained.

[0028]The suitable acid anhydride for the use in this polyimide, Pyromellitic dianhydride, 2,3,6,7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 1,2,5,6-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 2,2',3,3'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane dianhydride, 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane dianhydride, 1,1-bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethanedianhydride, 1,1-bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethanedianhydride, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methanedianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethanedianhydride, Oxydi phthalic acid dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride, p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride), an ethylene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), The mixture of independent or arbitrary rates can use these preferably including bisphenol A screws (trimellitic acid monoester acid anhydride) and those prototypes.

[0029]In the polyimide precursor polyamide acid constituent used in this invention, the most suitable acid dianhydride among these Pyromellitic dianhydride, It is 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, and p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride), and the mixture of independent or arbitrary rates can use these preferably.

[0030]The suitable diamine which can be used in the polyimide precursor polyamide acid constituent concerning this invention, 4,4'-diaminodiphenylpropane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, A - dichlorobenzidine, and benzidine, 3, and 3 '4, 4'-diamino diphenyl sulfide, 3,3'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 3,3'-diaminodiphenyl ether, 3,4'-diaminodiphenyl ether, 1,5-diaminonaphthalene, 4,4'-diaminodiphenyl diethylsilane, a 4,4'-diaminodiphenylsilane, 4,4'-diamino diphenylethyl phosphine oxide, 4,4'-diaminodiphenyl N-methylamine, 4,4'-diaminodiphenyl The mixture of independent or arbitrary rates can use these preferably including N-phenylamine, 1,4-diaminobenzene (p-phenylene diamine), 1,3-diaminobenzene, 1,2-diaminobenzene, and those prototypes. In these diamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether and especially p-phenylene diamine are preferred, and 100:0 to

0:100 and the mixture preferably mixed at a rate of 100:0 to 10:90 can use these preferably by a mole ratio.

[0031]The desirable solvent for compounding polyamide acid, It is an amide system solvent, i.e., N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, etc., and it is preferred to use the mixture of independent or arbitrary rates for N,N-dimethylformamide or N,N-dimethylacetamide.

[0032]The chemical conversion agent added to the polyamide acid constituent concerning this invention when performing imide-ization by the chemicals cure method, For example, an aliphatic acid anhydride, an aromatic acid anhydride, and N,N' - Dialkyl carbodiimide, Low-grade aliphatic halide and halogenation low-grade aliphatic halide, a halogenation lower-fatty-acid anhydride, an aryl phosphonic acid dihalogen ghost, a thionyl halogenide, or these two or more sorts of mixtures are mentioned. Among those, aliphatic series anhydrides, such as an acetic anhydride, a propionic anhydride, and anhydrous butyric acid, or two or more sorts of those mixtures can use preferably. As a quantity of a chemical conversion agent, it can use by one 1.2 to 5.0 times the rate of this still more preferably 1.0 to 8.0 times by a mole ratio to 1 mol of amic acid of polyamic acid varnish. When there is too little quantity of a chemical conversion agent, there is a tendency for an imidization ratio to become smaller than the suitable range, and if too large, decomposition will advance in the process in which hardening and/or the polyamide acid film dried selectively are formed selectively, and it will become difficult to reveal a target mechanical physical property.

[0033]In order to perform imide-ization effectively, it is preferred to use a catalyst for a chemical conversion agent simultaneously. As a catalyst, an aliphatic series tertiary amine, an aromatic tertiary amine, a heterocyclic tertiary amine, etc. are used. Among those, what is chosen from a heterocyclic tertiary amine can use preferably especially. Specifically, quinoline, an isoquinoline, beta-picoline, pyridine, etc. are used preferably. As a quantity of a catalyst, it can use by one 0.3 to 1.5 times the rate of this still more preferably 0.2 to 2.0 times by a mole ratio to 1 mol of amic acid of polyamic acid varnish. When too small, there is a tendency which becomes smaller than the range with a preferred imidization ratio, if too large, hardening will become quick, and casting on a base material becomes difficult.

[0034]Although this invention applies or immerses water or solution in hardening, the polyamide acid film dried selectively, or a polyimide film selectively, Although the compound in particular contained in solution is not limited as the solution, Ammonia, such as an ammonia solution and a hydrazine hydrate, sodium hydroxide, A potassium hydrate, calcium hydroxide, lithium hydroxide, magnesium hydroxide, Aluminium hydroxide, nickel hydroxide, cobalt hydroxide, sodium carbonate, Potassium carbonate, potassium sodium carbonate, calcium carbonate, magnesium carbonate, Barium carbonate, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, sodium acetate, Metal salt, such as potassium acetate, and dimethylamine, diethylamine, trimethylamine, Organic compounds, such as triethylamine, tributylamine, a triphenylamine, dibenzylamine, a piperazine, pyrazine, piperidine, pyridine, picoline, quinoline, an isoquinoline, and a bipyridine, may be preferred,



and two or more sorts of these mixtures may be sufficient as them.

[0035]Although the concentration of solution may use the thing of which concentration, concentration is 0 to 10% of the weight of a range preferably zero to 20% of the weight. When the solution whose concentration is too strong is used, there is a possibility that it may be generated by the sludge on a film and the appearance of the polyimide film obtained may be spoiled.

[0036]This invention is explained still more concretely.

[0037]Hardening, the polyamide acid film (henceforth a gel film) dried selectively, or a polyimide film can be selectively manufactured by a publicly known method fundamentally. Namely, by casting or applying a polyamide acid solution on base materials, such as a glass plate, an endless stainless steel belt, and a stainless steel drum, and imide-izing it thermally, Or a chemical conversion agent and a catalyst are mixed in a polyamide acid solution at low temperature, The solvent in a polyamide acid solution dries by carrying out the cast of this polyamide acid solution to film state, and heating it on a base material, succeedingly, the gel film of polyamide acid is obtained, and a polyimide film is obtained by imide-izing this still more nearly thermally or chemically. When performing the above-mentioned operation under existence of a chemical conversion agent and a catalyst, it is difficult for the polyamide acid of a basis and the polyimide which this imide-ized to exist simultaneously in a gel film actually, and to obtain the gel film of only a polyamide acid ingredient. As mentioned above, in this specification, the state of such a gel film is called the state where "hardening selectively" or "drying selectively" were carried out.

[0038]a gel film being in the interim phase of hardening to polyimide from polyamide acid, and having free-standing -- a volatile-matter-content content -- 5 to 500% of range -- 10 to 80% is in 20 to 50% of range 5 to 100% preferably. If it is preferred to use desiccation and the imide-ized polyimide film and it separates from the gel film of this range, it will be hard to reveal a predetermined effect.

[0039]A volatile-matter-content content is computed from the following formula 1.

$(A-B) \times 100/B$  .... The inside A and B of the formula 1 formula 1 expresses the following.

A: Weight B of a gel film : weight after heating a gel film for 20 minutes at 450 °C [0040]the imidization ratio of the gel film measured using an infrared absorption spectrometry method -- not less than 50% of range -- not less than 85% is in not less than 90% of range not less than 80% preferably. This range is preferred for the imidization ratio of a gel film, and if it separates, a predetermined effect cannot reveal it easily.

[0041]An imidization ratio is computed from the following formula 2 based on the measurement result of an infrared absorption spectrometry method.

$(C/D) \times 100/(E/F)$  .... The inside C, D, and E of the formula 2 formula 2 and F express the following.

C: absorption peak height D: of  $1370\text{-cm}^{-1}$  of a gel film -- absorption peak height E: of  $1500\text{-cm}^{-1}$  of a gel film -- absorption peak height F: of  $1370\text{-cm}^{-1}$  of a polyimide film -- the

absorption peak height of  $1500\text{-cm}^{-1}$  of a polyimide film [0042] Although the publicly known method which a person skilled in the art can use can be used for the method of applying water or solution to a gel film, For example, the coating method using gravure coating, a spray coat, a knife coating machine, etc. is available, and a photogravure coating machine can use preferably especially from control and the homogeneous viewpoint of coverage. As coverage, more than  $1\text{g}/\text{m}^2$  is preferred, and more than  $5\text{g}/\text{m}^2$  is still more preferred. If there is less coverage than this range, it will become difficult to control strength reduction. [0043] When immersed in water or solution, there is no restriction in particular and a general dip coating method can use. It is carried out by specifically dipping a gel film in the tub which put in the above-mentioned solution in batch continuously. About immersion time, 1 seconds or more are preferred. If immersion time is too short, it will become difficult to control strength reduction.

[0044] Since adding the process of removing the excessive drop of a film surface after water or solution is applied or immersed in a gel film can obtain the polyimide film which excelled [ film surface ] in uniform appearance, it is preferred. a liquid diaphragm according [ removal of a drop ] to a nip roll, an air knife, and a doctor blade -- wiping off and sucking up -- etc. -- a publicly known method is available and a nip roll may be preferably used from the viewpoints of the appearance of a film, liquid end nature, workability, etc.

[0045] The end of the gel film which applied or immersed water or solution is fixed, and the contraction at the time of hardening is avoided, it dries, and water, a residual solvent, a residual conversion agent, and a catalyst are removed, and polyamide acid is thoroughly converted into polyimide, and the polyimide film by the manufacturing method of this invention is obtained. It is preferred to be  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  in temperature preferably, and to heat for 15 to 400 seconds at the temperature of  $450\text{--}620^\circ\text{C}$ , eventually, at this time. If time is long and/or it is higher than this temperature, the heat deterioration of a film will happen and a problem will arise. Conversely, a predetermined effect will not be revealed, if time is short and/or it is lower than this temperature.

[0046] The polyimide film obtained by the above-mentioned various methods, Plasticizers and antioxidants, such as inorganic matter or a filler of an organic matter, and an organophosphorus compound, may be added by a publicly known method, and publicly known physical surface treatment, such as corona discharge treatment and plasma discharge processing, and chemical cleaning, such as priming, are performed, and the still better characteristic can be given.

[0047] Next, the polyimide / metal layered product concerning this invention are explained. The polyimide / metal layered product concerning this invention laminate a metal layer on both sides or one side of a polyimide film. By all the methods of a person's skilled in the art common knowledge, although the manufacturing method of this polyimide / metal layered product is possible, For example, this layered product carries out direct lamination of the metal to the polyimide film manufactured by said method by methods, such as a vacuum

deposition method, sputtering process, the ion plating method, and plating. Under the present circumstances, or it laminates two or more kinds of metal one by one, it is also possible to mix two or more kinds of metal, and to laminate as an alloy. When laminating two or more kinds of metal one by one, the metal in particular of the foundation layer which carries out direct lamination to a polyimide film is not limited, but. Nickel, chromium, cobalt, palladium, molybdenum, tungsten, titanium, zirconiums, those alloys, and those compounds are nickel, a nickel alloy and a nickel compound, chromium, a chromium alloy, and a chromium compound desirable still more preferably. What formed one or more sorts of metal chosen from these groups as a foundation layer, and laminated the copper layer on this foundation layer further is preferred.

[0048]Although the thickness in particular of a metal layer is not specified, the thickness of the range whose thickness of a metal layer is 3-50 micrometers is a 3-35-micrometer range desirable still more preferably. A thickness of 10-100000 Å formed of a vacuum deposition method, the ion plating method, or sputtering process although the formation method in particular of the metal layer was not specified, either, It is preferably preferred 50-100000 Å-thick to form a metal layer with plating on the 100-50000-Å metal layer of thickness still more preferably at the target thickness.

[0049]Washing processing, heat-treatment, electric treatment, etc. may be pretreated, and it may be more desirable not to do the polyimide film surface for the purpose, such as cleaning, physical refining, and chemical modification, before forming a foundation layer.

[0050]Or it is producible in laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives, such as an epoxy system, a nylon system, acrylic, and an imide system. Under the present circumstances, surface treatments, such as coupling agent spreading, may be performed to the adhesion side of a metal layer. Two or more kinds of adhesives may be mixed and used.

[0051]Publicly known methods, such as a heat lamination and heat pressing, can be used for the method of laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives. Adhesives are thoroughly stiffened with heating if needed.

[0052]Although the thickness of a polyimide film used for the polyimide / metal layered product concerning this invention can choose suitable thickness according to a use, it is specifically 5-50 micrometers more preferably 5-125 micrometers 5-300 micrometers.

[0053]the not less than 50% maintenance before the adhesive strength in the 1-mm pattern width after the resistance to environment is exposed to the environment of 121 °C/100%RH for 96 hours exposing the polyimide / metal layered product concerning this invention -- desirable -- not less than 60% maintenance -- it holds not less than 75% still more preferably. the not less than 50% maintenance before the adhesive strength in the 1-mm pattern width after being exposed at 150 °C for 200 hours being exposed -- desirable -- not less than 60% maintenance -- it holds not less than 75% still more preferably.

[0054]Next, the flexible printed wiring board concerning this invention is explained. A flexible printed wiring board is obtained by etching the metal part of the above-mentioned

polyimide / metal layered product by the wet type or a dry-type method, and patterning a predetermined circuit.

[0055]A predetermined element is mounted after patterning and a protective film is laminated on a metal layer if needed. Or protection resin is applied.

[0056]By using the polyimide / metal layered product concerning this invention, in severe environment, such as an elevated temperature and high humidity, it is durable and reliable polyimide / metal layered product can be obtained.

[0057]

[Example]although an example is given to below and the effect of this invention is explained concretely, this invention is not limited to the following examples, and the person skilled in the art can perform various change, correction, and change, without deviating from the range of this invention. According to JIS and C-6481, the peel estimated the adhesive strength of the flexible printed wiring board in an example 90 degrees by copper pattern 1 mm in width.

[0058](Comparative example 1) By a mole ratio, mix the conversion agent which becomes 17% of the weight of the DMF solution 90g of the polyamide acid compounded at a rate of 4/3/1 from the acetic anhydride 17g and 2g of isoquinolines, and pyromellitic dianhydride / 4,4'-diaminodiphenyl ether / p-phenylene diamine is stirred, Flow casting spreading was carried out at 700 micrometers in thickness on aluminum foil after defoaming by centrifugal separation. Defoaming was performed from stirring, cooling at 0 \*\*. 110 \*\* of layered products of this aluminum foil and a polyamide acid solution were heated for 4 minutes, and the gel film which has free-standing was obtained. The residual volatile matter content of this gel film was 60 % of the weight, and the imidization ratio was 80%. This gel film was removed from aluminum foil, and it fixed to the frame. This gel film was heated for 1 minute each at 300 \*\*, 400 \*\*, and 500 \*\*, and the 50-micrometer-thick polyimide film was manufactured.

[0059]one side of this polyimide film -- the vacuum evaporator (Japanese vacuum company make.) of an electron beam heating method 2000-A-thick copper was vapor-deposited using EBH-6, and also by sulfuric acid electrolytic copper plating (cathode-current-density 2 A/dm<sup>2</sup>, plating time 40 minutes), without using adhesives, copper was directly formed on the polyimide film and two-layer copper clad laminate was produced. According to JIS C-6481, the peel estimated copper after exposing this two-layer copper clad laminate to the environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 \*\* for 200 hours, and the adhesive strength of the polyimide film 90 degrees by copper pattern 1 mm in width.

[0060]using nylon epoxy adhesive for this polyimide film -- electrolytic copper foil (the Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. make.) It pasted together to trade name 3ECVLP and 35 micrometers in thickness, three-layer copper clad laminate was produced, and the adhesive strength after being exposed to the environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 \*\* for 200 hours was measured by the peel 90 degrees at copper

pattern 1 mm in width according to JIS C-6481.

[0061]The result of these measurement is shown in Table 1.

[0062](Example 1) After the gel film obtained by the same method as the comparative example 1 was immersed in water for 20 seconds and the nip roll removed the excessive drop, it heated on the same conditions as the comparative example 1, and the polyimide film was manufactured. The obtained polyimide film was the same tone as the comparative example 1. The copper clad laminate of two-layer and three layers was produced by the same method as the comparative example 1 using this polyimide film.

[0063]By the method same about these as the comparative example 1, the result of having measured the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 1.

[0064](Example 2) After applying 2% of the weight of calcium hydroxide solution to the gel film obtained by the same method as the comparative example 1 so that excessive liquid may not adhere to a film by a spray coat method, to it, it heated on the same conditions as the comparative example 1, and the polyimide film was manufactured to it. The obtained polyimide film was the same tone as the comparative example 1. The copper clad laminate of two-layer and three layers was produced by the same method as the comparative example 1 using this polyimide film.

[0065]By the method same about these as the comparative example 1, the result of having measured the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 1.

[0066](Example 3) After the gel film obtained by the same method as the comparative example 1 was immersed in 5% of the weight of triethylamine solution and the nip roll removed the excessive drop, it heated on the same conditions as the comparative example 1, and the polyimide film was manufactured. The obtained polyimide film was the same tone as the comparative example 1. The copper clad laminate of two-layer and three layers was produced by the same method as the comparative example 1 using this polyimide film.

[0067]By the method same about these as the comparative example 1, the result of having measured the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 1.

[0068]

[Table 1]

		[N/m]		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例 1	2層CCL	7 5 0	5 0 0	8 0 0
	3層CCL	1 1 0 0	8 0 0	1 0 0 0
実施例 2	2層CCL	7 0 0	4 5 0	6 5 0
	3層CCL	1 1 0 0	7 5 0	1 0 0 0
実施例 3	2層CCL	8 0 0	5 5 0	7 0 0
	3層CCL	1 2 0 0	8 0 0	1 0 0 0
比較例 1	2層CCL	5 0 0	5 0	1 0 0
	3層CCL	1 2 0 0	1 0 0	5 0 0

[0069](Comparative example 2) 3, 3, 4, 17% of the weight of the DMAc solution of the polyamide acid which compounded 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride / p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride) / p-phenylene diamine / 4,4'-diaminodiphenyl ether at a rate of 4/5/7/2 by the mole ratio. It used, and flow casting spreading was carried out at 700 micrometers in thickness on aluminum foil without mixing a conversion agent to this. 110 \*\* of layered products of this aluminum foil and a polyamide acid solution were heated for 10 minutes, and the gel film which has free-standing was obtained. The residual volatile matter content of this gel film was 70 % of the weight, and the imidization ratio was 60%. This gel film was removed from aluminum foil, and it fixed to the frame. This gel film was heated for 1 minute each at 300 \*\*, 400 \*\*, and 500 \*\*, and the 50-micrometer-thick polyimide film was manufactured.

[0070]one side of this polyimide film -- the vacuum evaporator (Japanese vacuum company make.) of an electron beam heating method 100-A-thick nickel is vapor-deposited using EBH-6, 1000-A-thick copper was vapor-deposited on the nickel layer, and also by sulfuric acid electrolytic copper plating (cathode-current-density  $2 \text{ A/dm}^2$ , plating time 40 minutes), without using adhesives, copper was directly formed on the polyimide film and two-layer copper clad laminate was produced. According to JISC-6481, the peel estimated copper after exposing this two-layer copper clad laminate to the environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 \*\* for 200 hours, and the adhesive strength of the polyimide film 90 degrees by copper pattern 1 mm in width.

[0071]using nylon epoxy adhesive for this polyimide film -- electrolytic copper foil (the Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. make.) It pasted together to trade name 3ECVLP and 35 micrometers in thickness, three-layer copper clad laminate was produced, and the adhesive strength after being exposed to the environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 \*\* for 200 hours was measured by the peel 90 degrees at copper pattern 1 mm in width according to JIS C-6481.

[0072]The result of these measurement is shown in Table 2.

[0073](Examples 4-6) Except using the gel film obtained by the same method as the comparative example 2, copper clad laminate is produced for the polyimide film produced by the same method as Examples 1-3 by the same method as the comparative example 2, and the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 2 by the same method as the comparative example 3.

[0074]

[Table 2]

[N/m]

		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例 4	2層CCL	7 0 0	5 5 0	7 0 0
	3層CCL	1 0 0 0	7 5 0	9 0 0
実施例 5	2層CCL	7 0 0	5 0 0	6 5 0
	3層CCL	1 1 0 0	7 0 0	9 0 0
実施例 6	2層CCL	8 0 0	6 0 0	7 5 0
	3層CCL	1 0 0 0	7 5 0	9 0 0
比較例 2	2層CCL	4 0 0	5 0	1 5 0
	3層CCL	1 1 0 0	1 0 0	4 0 0

[0075](Comparative example 3) Copper clad laminate is produced by the same method as the comparative example 2 except compounding pyromellitic dianhydride / p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride) / p-phenylene diamine / 4,4'-diaminodiphenyl ether at a rate of 5/5/4/6 by a mole ratio, The adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 3.

[0076](Examples 7-9) Except using the gel film obtained by the same method as the comparative example 3, copper clad laminate is produced for the polyimide film produced by the same method as Examples 1-3 by the same method as the comparative example 2, and the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 3 by the same method as the comparative example 2. .

[0077]

[Table 3]

[N/m]

		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例 7	2層CCL	7 0 0	6 5 0	7 5 0
	3層CCL	9 0 0	8 5 0	1 0 0 0
実施例 8	2層CCL	6 5 0	6 0 0	6 0 0
	3層CCL	8 0 0	7 5 0	9 5 0
実施例 9	2層CCL	7 5 0	7 0 0	8 0 0
	3層CCL	9 0 0	8 0 0	1 0 0 0
比較例 3	2層CCL	3 0 0	5 0	1 0 0
	3層CCL	9 0 0	2 0 0	3 0 0

[0078]

[Effect of the Invention]As explained above, adhesive strength is excellent after the polyimide / metal layered product, and the flexible printed wiring board of this invention are exposed to a resistance to environment, especially a high-humidity/temperature environment. According to this, the profitableness that the polyimide / metal layered product, and the flexible printed wiring board suitable as an electric appliance circuit which operate without spoiling a function also under the environment where high-humidity/temperature is severe can be provided is given.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-355923  
(P2002-355923A)

(43)公開日 平成14年12月10日(2002. 12. 10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 3 2 B 15/08 7/12		B 3 2 B 15/08 7/12	R 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-165790(P2001-165790)

(22)出願日 平成13年5月31日(2001. 5. 31)

(71)出願人 000000941  
鐘淵化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
(72)発明者 戴田 勝典  
滋賀県大津市衣川1丁目26-25-207  
(72)発明者 赤堀 廉一  
滋賀県大津市雄琴北2丁目23-6  
Fターム(参考) 4F100 AB01B AB01C AB17 AK25G  
AK48G AK49A AK49G AK53G  
AL05G BA02 BA03 BA07  
BA10A BA10C CB00B EC18B  
EH46B EH66B EH71B GB43  
JK06 JK17

(54)【発明の名称】 ポリイミド／金属積層体およびそれに好適なポリイミドフィルム

(57)【要約】

【目的】 高温高湿の環境下でも機能を損なうことなく作動する電気機器回路として好適なポリイミド／金属積層体及びフレキシブルプリント配線板を提供する。

【解決手段】 部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、該ポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化したポリイミドフィルムと、金属層を積層してなるポリイミド／金属積層体により上記課題が解決し、121℃100%RHの環境に96時間暴露した後の1mmパターン幅でのポリイミドフィルムと金属層との接着強度が暴露前の60%以上であることを特徴とするポリイミド／金属積層体がいきょうされる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、該ポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化したポリイミドフィルムと、金属層を積層してなるポリイミド／金属積層体。

【請求項2】 121℃100%RHの環境に96時間暴露した後の1mmパターン幅でのポリイミドフィルムと金属層との接着強度が暴露前の60%以上であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項3】 部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、該ポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化してポリイミドフィルムとなし、このポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項1または2記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項4】 真空蒸着法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項3記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項5】 スパッタリング法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項3記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項6】 湿式メッキ法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項3記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のポリイミド／金属積層体であって、ポリイミドフィルム上に金属を直接積層した後、該金属とは異なる金属を積層することにより得られるポリイミド／金属積層体。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のポリイミド／金属積層体であって、ポリイミドフィルムと金属層を、接着剤を介して積層することにより得られるポリイミド／金属積層体。

【請求項9】 接着剤がエポキシ系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項10】 接着剤がナイロン系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項11】 接着剤がアクリル系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項12】 接着剤がイミド系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項13】 接着剤がエポキシ、ナイロン、アクリル、イミドから選ばれる2種類以上の成分の混合系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は接着性に優れたポリ

イミド／金属積層体及びそれに好適なポリイミドフィルムに関する。更に詳しくは常態での接着性に加えて高温または高温高湿の環境に暴露した後の接着強度の保持率が高く、たとえば高温または高温高湿の環境でも良好に機能するポリイミドフィルムの製造方法およびそれを用いたポリイミド／金属積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電気機器の小型化、高機能化が進みフレキシブルプリント配線板の用途が拡大するに従って、より高温、高湿などの厳しい環境下で使用される様になり、この様な環境に耐える特性を備えたポリイミド／金属積層体やフレキシブルプリント配線板が強く求められている。フレキシブルプリント配線板は、ポリイミドフィルムと銅などの金属を蒸着、メッキなどの方法で直接積層する、或いはポリイミドフィルムと銅箔などの金属層を接着剤を介して積層して、ポリイミド／金属積層体を作製し、金属の部分をエッチングしてパターンニングすることで得られる。したがってポリイミドフィルムについてもその機械的特性や電気特性など高温、高湿の環境に耐えることが要求されてきている。

【0003】 中でもポリイミドフィルムの接着性がこれらの環境に耐えることが特に強く求められている。

【0004】 ポリイミドフィルムの接着性改善についてはこれまでも種々の検討が試みられている。

【0005】 例えば、特許第1948445号には、ポリイミドフィルムにチタン系の有機化合物を添加することにより、接着性を改善する技術が開示されている。

【0006】 また、特開平06-073209号公報にはSn、Cu、Zn、Fe、Co、MnまたはPdからなる金属塩によってコートされた表面接着力の改善されたポリイミドが開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特許第1948445号に開示された技術では、フィルムが著しく着色することや、フィルムの内部にもチタン原子が高濃度で存在するためにフィルムの脆性が低下するなどの問題があった。

【0008】 また、特開平06-073209号公報に開示された技術は、改質効果が浅く、弱いため、フィルムの表面洗浄を目的とした処理で表面処理層が除去され接着改善効果がなくなったり、耐環境試験での接着強度保持率が十分ではないなどの問題があった本発明者らは、上記従来の問題点を解決し、高い耐環境性に優れたポリイミドフィルムとその製造方法、これを用いたポリイミド／金属積層体及びこれを用いたフレキシブルプリント配線板を提供すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、部分的に硬化及び／または部分的に

乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化したポリイミドフィルムと、金属層を積層してなるポリイミド／金属積層体である。

【0010】本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、121℃100%RHの環境に96時間暴露した後の1mmパターン幅でのポリイミドフィルムと金属層との接着強度が暴露前の60%以上であり得る。

【0011】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルム上に金属を直接積層することによって得られる。

【0012】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、真空蒸着法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる。

【0013】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、スパッタリング法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる。

【0014】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、湿式メッキ法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる。

【0015】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルム上に金属を直接積層した後、該金属とは異なる金属を積層することにより得られる。

【0016】一つの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルムと金属層を、接着剤を介して積層することにより得られる。

【0017】前記接着剤は、好ましくは、エポキシ系接着剤、ナイロン系接着剤、アクリル系接着剤、イミド系接着剤、または、これらの混合系接着剤である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のポリイミド／金属積層体は、耐環境性に優れた特性を有する。詳細には、高温高湿環境に暴露された後の、接着強度の低下の少ない信頼性の高いポリイミド／金属積層体である。

【0019】以下、本発明にかかるポリイミドフィルムの製造方法、ポリイミドフィルム、ポリイミド／金属積層体の実施の形態を具体的に説明する。

【0020】まず、本発明にかかるポリイミドフィルムおよびその製造方法について説明する。

【0021】本発明において使用される部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムは、以下に詳細に説明する点を除けば、公知の方法に従って製造することができる。即ちポリアミド酸溶液を支持体に流延、塗布し、化学的あるいは熱的に硬化することで得

られる。好ましくは化学的に硬化することが、フィルムの靱性、破断強度、及び生産性の観点から好ましい。

【0022】本発明に用いられるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、基本的には、公知のあらゆるポリアミド酸を適用することができる。

【0023】本発明に用いられるポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、重合することによって製造される。これらのポリアミド酸溶液は通常5～50wt%の濃度、好ましくは10～30wt%の濃度、より好ましくは15～25wt%の濃度になるように、仕込量が調節される。

【0024】また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及び化学キュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、化学キュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤と、イソキノリン、 $\beta$ -ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。化学キュア法に熱キュア法を併用してもよい。イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ、熱キュア法及び／または化学キュア法の選択等により、変動し得る。

【0025】前記熱キュア法または化学キュア法により得られる部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムまたはポリイミドフィルムに、水または水溶液を塗布、または浸漬した後にフィルム表面に残存する余分な液滴を取り除いた後にポリアミド酸をポリイミドに転化し、かつこのフィルムを乾燥することにより本発明のポリイミド／金属積層体に用いられるポリイミドフィルムが製造される。

【0026】本明細書中における用語「部分的に硬化」或いは「部分的に乾燥」とは、初期のポリアミド酸溶液に含まれるアミド結合の一部がイミド化している、或いは初期のポリアミド酸溶液に含まれる揮発分の一部が蒸発乾燥しているという意味で用いられる。フィルム全面に対して、部分的に硬化或いは乾燥しているという意味で用いられる用語とは異なる。

【0027】ここで、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸組成物に用いられる材料について説明する。

【0028】本ポリイミドにおける使用のための適当な酸無水物は、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシ

10

20

30

40

50

フェニル)プロパン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)及びそれらの類似物を含み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0029】これらのうち、本発明において用いられるポリイミド前駆体ポリアミド酸組成物において最も適当な酸二無水物はピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントetraカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)であり、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0030】本発明にかかるポリイミド前駆体ポリアミド酸組成物において使用し得る適当なジアミンは、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、及びそれらの類似物を含み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。これらジアミンにおいて、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンが特に好ましく、また、これらをモル比で100:0から0:100、好ましくは100:0から10:90の割合で混合した混合物が好ましく用い得る。

【0031】ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N, N-ジメチルホルム

アミドまたはN, N-ジメチルアセトアミドを単独または、任意の割合の混合物を用いるのが好ましい。

【0032】また、イミド化を化学キュア法により行なう場合、本発明にかかるポリアミド酸組成物に添加する化学的転化剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物が挙げられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族酸無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用い得る。化学的転化剤の量としては、ポリアミック酸ワニスのアミック酸1モルに対してモル比で1.0~8.0倍、さらに好ましくは1.2~5.0倍の割合で用い得る。化学的転化剤の量が少なすぎるとイミド化率が好適な範囲より小さくなる傾向があり、多すぎると部分的に硬化及び/または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを形成する過程で分解が進行し目標の機械物性を発現しにくくなる。

【0033】また、イミド化を効果的に行うためには、化学的転化剤に触媒を同時に用いることが好ましい。触媒としては脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用い得る。具体的にはキノリン、イソキノリン、β-ピコリン、ピリジン等が好ましく用いられる。触媒の量としては、ポリアミック酸ワニスのアミック酸1モルに対してモル比で0.2~2.0倍、さらに好ましくは0.3~1.5倍の割合で用い得る。少なすぎるとイミド化率が好適な範囲より小さくなる傾向があり、多すぎると硬化が速くなり、支持体上に流延するのが困難となる。

【0034】本発明は部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムまたはポリイミドフィルムに水または水溶液を塗布、または浸漬するが、その水溶液としては、水溶液中に含まれる化合物は特に限定されないが、アンモニア水、ヒドラジン水和物等のアンモニア類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カリウムナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の金属塩や、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリフェニルアミン、ジベンジルアミン、ピペラジン、ピラジン、ピペリジン、ピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリン、ビピリジン等の有機化合物が好ましく、これらの2種以上の混合物でもよい。

【0035】水溶液の濃度はどの濃度のものを用いても

10

20

30

40

50

よいが、濃度が0～20重量%、好ましくは0～10重量%の範囲である。過度に濃度の濃い水溶液を用いるとフィルム上に析出物が発生し、得られるポリイミドフィルムの外観が損なわれるおそれがある。

【0036】さらに具体的に、本発明を説明する。

【0037】部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルム（以下ゲルフィルムという）またはポリイミドフィルムは、基本的には公知の方法で製造することができる。即ち、ポリアミド酸溶液をガラス板、エンドレスステンレスベルト、ステンレスドラムなどの支持体上に流延または塗布し、熱的にイミド化することによって、または化学的転化剤及び触媒を低温でポリアミド酸溶液中に混合し、引き続いてこのポリアミド酸溶液を支持体上にフィルム状にキャストし加熱することでポリアミド酸溶液中の溶剤が乾燥しポリアミド酸のゲルフィルムが得られ、これをさらに熱的に或いは化学的にイミド化することによりポリイミドフィルムが得られる。化学的転化剤及び触媒の存在下に上記の操作を行う場合には、現実的にはゲルフィルム中にもとのポリアミド酸とこれがイミド化したポリイミドが同時に存在し、ポリアミド酸成分のみのゲルフィルムを得ることは難しい。前述したように本明細書においては、このようなゲルフィルムの状態を、「部分的に硬化」或いは「部分的に乾燥」された状態と称している。

【0038】ゲルフィルムは、ポリアミド酸からポリイミドへの硬化の中間段階にあり、自己支持性を有し、揮発分含量は5～500%の範囲、好ましくは5～100%、より好ましくは10～80%、最も好ましくは20～50%の範囲にある。この範囲のゲルフィルムを乾燥及びイミド化したポリイミドフィルムを用いることが好適であり、外れると所定の効果が発現しにくい。

【0039】なお、揮発分含量は下記式1から算出される。

$$(A-B) \times 100 / B \cdots \text{式1}$$

式1中

A、Bは以下のものを表す。

A：ゲルフィルムの重量

B：ゲルフィルムを450℃で20分間加熱した後の重量

【0040】赤外線吸光分析法を用いて測定されるゲルフィルムのイミド化率は50%以上の範囲、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、最も好ましくは90%以上の範囲にある。ゲルフィルムのイミド化率はこの範囲が好適であり、外れると所定の効果が発現しにくい。

【0041】なお、イミド化率は赤外線吸光分析法の測定結果をもとに下記式2から算出される。

$$(C/D) \times 100 / (E/F) \cdots \text{式2}$$

式2中

C、D、E、Fは以下のものを表す。

C：ゲルフィルムの1370cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

D：ゲルフィルムの1500cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

E：ポリイミドフィルムの1370cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

F：ポリイミドフィルムの1500cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

【0042】ゲルフィルムに、水または水溶液を塗布する方法は、当業者が用い得る公知の方法を用い得るが、例えば、グラビアコート、スプレーコート、ナイフコーター等を用いた塗布方法が利用可能であり、塗布量の制御や均一性の観点より、グラビアコーターが特に好ましく用い得る。塗布量としては1g/m<sup>2</sup>以上が好ましく、5g/m<sup>2</sup>以上がさらに好ましい。塗布量がこの範囲よりも少ないと強度低下を抑制することが困難となる。

【0043】また、水または水溶液に浸漬する場合は、特に制限はなく、一般的なディップコート法が利用し得る。具体的には、上記溶液を入れた槽にゲルフィルムを連続的に、またはバッチで浸すことにより行われる。浸漬時間については1秒以上が好ましい。浸漬時間が短すぎると強度低下を抑制することが困難となる。

【0044】ゲルフィルムに水または水溶液を塗布、又は浸漬した後フィルム表面の余分な液滴を除去する工程を加えることが、フィルム表面にムラのない外観の優れたポリイミドフィルムを得ることが出来るので好ましい。液滴の除去は、ニップロールによる液絞り、エアナイフ、ドクターブレード、拭き取り、吸い取りなどの公知の方法が利用可能であり、フィルムの外観、液切り性、作業性等の観点より、ニップロールが好ましく用いられ得る。

【0045】水または水溶液を塗布または浸漬したゲルフィルムの端部を固定して硬化時の収縮を回避して乾燥し、水、残留溶媒、残存転化剤及び触媒を除去し、そしてポリアミド酸を完全にポリイミドに転化して、本発明の製造方法によるポリイミドフィルムが得られる。この時、最終的に450～620℃の温度で、好ましくは500～600℃の温度で、15～400秒加熱するのが好ましい。この温度より高い及び／または時間が長いと、フィルムの熱劣化が起こり問題が生じる。逆にこの温度より低い及び／または時間が短いと所定の効果が発現しない。

【0046】上記種々の方法で得られるポリイミドフィルムは、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加してもよく、またコロナ放電処理やプラズマ放電処理等の公知の物理的表面処理や、プライマー処理等の化学的表面処理を施し、さらに良好な特性を付与し得る。

【0047】次に、本発明に係るポリイミド／金属積層体について説明する。本発明に係るポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルムの両面または片面に金属層を積層したものである。このポリイミド／金属積層体の製造方法は、当業者が周知のあらゆる方法により可能であるが、たとえば、この積層体は、前記方法により製造

されたポリイミドフィルムに、金属を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等の方法で直接積層したものである。この際、2種類以上の金属を順次積層する、或いは2種類以上の金属を混合して合金として積層することも可能である。2種類以上の金属を順次積層する場合、ポリイミドフィルムに直接積層する下地層の金属類は特に限定されないが、ニッケル、クロム、コバルト、パラジウム、モリブテン、タングステン、チタン、ジルコニウム、それらの合金、およびそれらの化合物が好ましく、さらに好ましくはニッケル、ニッケル合金およびニッケル化合物、クロム、クロム合金、クロム化合物である。これらの群から選択した1種以上の金属を下地層として形成し、さらに該下地層上に銅層を積層したものが好ましい。

【0048】金属層の厚みは特に規定されないが、金属層の厚みが3~50  $\mu\text{m}$ の範囲の厚みが好ましく、さらに好ましくは3~35  $\mu\text{m}$ 範囲である。金属層の形成方法も特に規定されないが、真空蒸着法、イオンプレーティング法またはスパッタリング法により形成された10~100000  $\text{\AA}$ の厚みの、好ましくは50~100000  $\text{\AA}$ の厚みの、さらに好ましくは100~50000  $\text{\AA}$ の厚みの金属層上に、メッキ法にて目的の厚みに金属層を形成するのが好ましい。

【0049】また、下地層を形成する前に、ポリイミドフィルム表面をクリーニング、物理的改質、化学的改質などの目的で、洗浄処理、加熱処理、電気処理などの前処理を行ってもよく、やらない方が好ましい場合もある。

【0050】或いはポリイミドフィルムと金属層を、エポキシ系、ナイロン系、アクリル系、イミド系などの接着剤を介して積層することで作製できる。この際金属層の接着面にカップリング剤塗布等の表面処理を施しても良い。また、2種類以上の接着剤を混合して用いても良い。

【0051】接着剤を介してポリイミドフィルムと金属層を積層する方法は、熱ラミネート、熱プレス等公知の方法が使用できる。また、必要に応じて加熱によって接着剤を完全に硬化させる。

【0052】本発明にかかるポリイミド/金属積層体を使用する、ポリイミドフィルムの膜厚は、用途に応じて適切な厚さを選択し得るが、具体的には5~300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~125  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは、5~50  $\mu\text{m}$ である。

【0053】また、本発明にかかるポリイミド/金属積層体は、その耐環境性が、121℃100%RHの環境に96時間曝露した後の1mmパターン幅での接着強度が暴露前の50%以上保持、好ましくは60%以上保持、さらに好ましくは75%以上保持する。また、150℃で200時間曝露した後の1mmパターン幅での接着強度が暴露前の50%以上保持、好ましくは60%以上保

持、さらに好ましくは75%以上保持する。

【0054】次に、本発明にかかるフレキシブルプリント配線板について説明する。フレキシブルプリント配線板は、上記のポリイミド/金属積層体の金属部分を湿式或いは乾式の方法でエッチングし所定の回路をパターンニングすることで得られる。

【0055】パターンニングの後所定の素子を実装し、必要に応じて保護フィルムを金属層の上に積層する。或いは保護樹脂を塗布する。

【0056】本発明にかかるポリイミド/金属積層体を用いることにより高温、高湿等の厳しい環境において、耐久性があり、信頼性の高いポリイミド/金属積層体を得ることができる。

【0057】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。実施例中のフレキシブルプリント配線板の接着強度はJIS、C-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで評価した。

【0058】(比較例1)ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジアミンをモル比で4/3/1の割合で合成したポリアミド酸の17重量%のDMF溶液90gに無水酢酸17gとイソキノリン2gからなる転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ700  $\mu\text{m}$ で流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃4分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は60重量%であり、イミド化率は80%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ50  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを製造した。

【0059】このポリイミドフィルムの片面に電子線加熱方式の真空蒸着装置(日本真空社製、EBH-6)を用いて厚み2000オングストロームの銅を蒸着し、更に硫酸電気銅メッキ(陰極電流密度2A/dm<sup>2</sup>、メッキ時間40分)により、接着剤を使うことなくポリイミドフィルム上に直接銅を形成して2層銅張積層板を作製した。この2層銅張積層板を121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の銅とポリイミドフィルムの接着強度をJIS C-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで評価した。

【0060】このポリイミドフィルムにナイロン・エポキシ系接着剤を用いて電解銅箔(三井金属鉱業社製、商品名3ECLP、厚み35  $\mu\text{m}$ )と張り合わせ3層銅

張積層板を作製し、121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の接着強度をJISC-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで測定した。

【0061】これらの測定の結果を表1に示す。

【0062】(実施例1)比較例1と同様の方法で得たゲルフィルムを、水に20秒間浸漬し、ニップロールで余分な液滴を除去した後、比較例1と同じ条件で加熱し、ポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルムは比較例1と同様の色合いであった。このポリイミドフィルムを用いて比較例1と同様の方法で2層、及び3層の銅張積層板を作製した。

【0063】これらについて比較例1と同様の方法で、2層および3層の銅張積層板の接着強度を測定した結果を表1に示す。

【0064】(実施例2)比較例1と同様の方法で得たゲルフィルムに、2重量%の水酸化カルシウム水溶液をスプレーコート方式で余分な液がフィルムに付着しないように塗布した後、比較例1と同じ条件で加熱し、ポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィル\*20

\*ムは比較例1と同様の色合いであった。このポリイミドフィルムを用いて比較例1と同様の方法で2層、及び3層の銅張積層板を作製した。

【0065】これらについて比較例1と同様の方法で、2層および3層の銅張積層板の接着強度を測定した結果を表1に示す。

【0066】(実施例3)比較例1と同様の方法で得たゲルフィルムを、5重量%のトリエチルアミン水溶液に浸漬し、ニップロールで余分な液滴を除去した後、比較例1と同じ条件で加熱し、ポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルムは比較例1と同様の色合いであった。このポリイミドフィルムを用いて比較例1と同様の方法で2層、及び3層の銅張積層板を作製した。

【0067】これらについて比較例1と同様の方法で、2層および3層の銅張積層板の接着強度を測定した結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

		[N/m]		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例1	2層CCL	750	500	800
	3層CCL	1100	800	1000
実施例2	2層CCL	700	450	650
	3層CCL	1100	750	1000
実施例3	2層CCL	800	550	700
	3層CCL	1200	800	1000
比較例1	2層CCL	500	50	100
	3層CCL	1200	100	500

【0069】(比較例2)3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物/p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)/p-フェニレンジアミン/4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で4/5/7/2の割合で合成したポリアミド酸の17重量%のDMAc溶液を用い、これに転化剤を混合しないでアルミ箔上に厚さ700μmで流延塗布した。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃10分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は70重量%であり、イミド化率は60%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ50μmのポリイミドフィルムを製造した。

【0070】このポリイミドフィルムの片面に電子線加熱方式の真空蒸着装置(日本真空社製、EBH-6)を用いて厚み100オングストロームのニッケルを蒸着し、ニッケル層の上に厚み1000オングストロームの銅を蒸着し、更に硫酸電気銅メッキ(陰極電流密度2A/dm<sup>2</sup>、メッキ時間40分)により、接着剤を使うことなくポリイミドフィルム上に直接銅を形成して2層銅 50

張積層板を作製した。この2層銅張積層板を121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の銅とポリイミドフィルムの接着強度をJISC-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで評価した。

【0071】このポリイミドフィルムにナイロン・エポキシ系接着剤を用いて電解銅箔(三井金属鉱業社製、商品名3ECVLP、厚み35μm)と張り合わせ3層銅張積層板を作製し、121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の接着強度をJISC-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで測定した。

【0072】これらの測定の結果を表2に示す。

【0073】(実施例4~6)比較例2と同様の方法で得られたゲルフィルムを用いること以外は実施例1~3と同様の方法で作製したポリイミドフィルムを、比較例2と同様の方法で銅張積層板を作製し、比較例3と同様の方法で2層および3層の銅張積層板の接着強度を表2に示す。

【0074】

【表2】

【N/m】

		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例4	2層CCL	700	550	700
	3層CCL	1000	750	900
実施例5	2層CCL	700	500	650
	3層CCL	1100	700	900
実施例6	2層CCL	800	600	750
	3層CCL	1000	750	900
比較例2	2層CCL	400	50	150
	3層CCL	1100	100	400

【0075】（比較例3）ピロメリット酸二無水物／p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／p-フェニレンジアミン／4，4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で5／5／4／6の割合で合成する以外は比較例2と同様の方法で銅張積層板を作製し、2層および3層の銅張積層板の接着強度を表3に示す。

【0076】（実施例7～9）比較例3と同様の方法で\*

10\* 得られたゲルフィルムを用いること以外は実施例1～3と同様の方法で作製したポリイミドフィルムを、比較例2と同様の方法で銅張積層板を作製し、比較例2と同様の方法で2層および3層の銅張積層板の接着強度を表3に示す。

【0077】

【表3】

【N/m】

		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例7	2層CCL	700	650	750
	3層CCL	900	850	1000
実施例8	2層CCL	650	600	600
	3層CCL	800	750	950
実施例9	2層CCL	750	700	800
	3層CCL	900	800	1000
比較例3	2層CCL	300	50	100
	3層CCL	900	200	300

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリイミド／金属積層体及びフレキシブルプリント配線板は耐環境性、特に高温高湿環境に暴露された後での接着強度が 30 優れる。これによれば、高温高湿の厳しい環境下でも

機能を損なうことなく作動する電気機器回路として好適なポリイミド／金属積層体及びフレキシブルプリント配線板を提供することができるという有利性が与えられる。

(C) WPI / Thomson

AN - 2003-535711 [51]

AP - JP20010165790 20010531

PR - JP20010165790 20010531

TI - Polyimide/metal laminate for flexible printed wiring boards, consists of polyimide film formed by immersing polyamic acid film in water or aqueous solution and converting polyamic acid to polyimide, and metal layer

IN - POLYIMIDE METAL LAMINATE FLEXIBLE PRINT WIRE BOARD CONSIST FILM FORMING IMMERSIVE POLYAMIDEACID ACID WATER AQUEOUS SOLUTION CONVERT LAYER

IN - AKAMORI R; YABUTA K

PA - (KANF ) KANEKA CORP

PN - JP2002355923 A 20021210 DW200351

PD - 2002-12-10

IC - B32B15/08; B32B7/12

ICAI- B32B15/08; B32B15/088; B32B7/12

CCI- B32B15/08; B32B7/12

C - A14 A28 A81 G03

- F73

AB - NOVELTY :

Polyimide/metal laminate consists of polyimide film laminated with a metal layer. The polyimide film is formed by immersing dry or partially hardened polyamic acid film in water or aqueous solution, and converting polyamic acid to polyimide.

- USE :

For flexible printed wiring boards in electric-equipment circuits.

- ADVANTAGE :

The polyimide/metal laminate has excellent bonding strength, adhesion, and retains bond strength after exposure to high temperature and highly humid conditions. The polyimide/metal laminate enables to form printed wiring boards which can operate without any fluctuation under high temperature and high humid conditions.

- POLYMERS :

Preferred Properties: The polyimide film has bonding strength of 50% or more after formation of a pattern of width 1 mm and exposing for 96 hours at 121[deg]C and relative humidity of 100%.

- ORGANIC CHEMISTRY :

Preferred Process: The metal is directly laminated on polyimide film by vacuum spraying, sputtering or wet plating; or the polyimide film and the metal layer are laminated through epoxy group adhesive, nylon group adhesive, acrylic group adhesive and/or imide group adhesive agent. A metal different from the laminated metal, is directly laminated on the polyimide film.

- EXAMPLE :

Acetic anhydride (17 g), isoquinoline (2 g), and 17 weight% dimethyl furan solution of polyamic acid (90 g), were mixed with pyromellitic dianhydride/4,4'-diamino diphenyl ether/p-phenylene diamine in molar ratio of 4/3/1. The resulting solution was degassed, centrifuged and applied to a thickness of 700 nm on an aluminum foil. The laminate of aluminum foil and polyamic acid solution was heated at 110[deg]C for 4 minutes. A self-supported gel film containing 60 weight% of volatile matter, and having 80% imidation, was obtained. The gel film



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-355923

(43)Date of publication of application : 10.12.2002

---

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

B32B 7/12

---

(21)Application number : 2001-165790 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 31.05.2001 (72)Inventor : YABUTA KATSUNORI  
AKAHORI RENICHI

---

(54) POLYIMIDE/METAL LAMINATE AND POLYIMIDE FILM SUITABLE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide/metal laminate and a flexible printed wiring board suitable as an electric machinery circuit operated without damaging function even under a high temperature and high humidity environment.

SOLUTION: A partially cured and/or partially dried polyamic acid film is immersed in water or an aqueous solution or coated with water or the aqueous solution and, thereafter, a polyamic acid is converted to a polyimide to obtain a polyimide film. This polyimide film and a metal layer are laminated to obtain the polyimide/metal laminate. The adhesive strength of the polyimide film and the metal layer per a pattern width of 1 mm after exposed to a 121°C/100% RH environment for 96 hr is not less than 60% as compared with that before exposure.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A polyimide film which applied to water or solution hardening and/or a polyamide acid film dried selectively, applied water or solution to immersion or this polyamide acid film selectively, and converted an amic acid into polyimide after that, and the polyimide / metal layered product which laminates a metal layer.

[Claim 2]The polyimide / the metal layered product according to claim 1 being not less than 60% before adhesive strength of a polyimide film in the 1-mm pattern width after being exposed to environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and a metal layer being exposed.

[Claim 3]partial -- hardening and/or a polyamide acid film dried selectively -- water or solution -- immersion -- or, The polyimide / the metal layered product according to claim 1 or 2 obtained by applying water or solution to this polyamide acid film, converting an amic acid into polyimide after that, and carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film, and nothing and this polyimide film.

[Claim 4]The polyimide / the metal layered product according to claim 3 obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with a vacuum deposition method.

[Claim 5]The polyimide / the metal layered product according to claim 3 obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film by sputtering process.

[Claim 6]The polyimide / the metal layered product according to claim 3 obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with wet plating.

[Claim 7]The polyimide / metal layered product which is the polyimide / the metal layered product according to any one of claims 1 to 6, and is obtained by laminating different metal from this metal after carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film.

[Claim 8]The polyimide / metal layered product which is the polyimide / the metal layered product according to any one of claims 1 to 7, and is obtained by laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives.

[Claim 9]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are epoxy adhesive.

[Claim 10]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are nylon system adhesives.

[Claim 11]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are acrylic adhesives.

[Claim 12]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are imide system adhesives.

[Claim 13]The polyimide / the metal layered product according to claim 8, wherein adhesives are epoxy, nylon, an acrylic, and mixed stock adhesives of two or more kinds of ingredients chosen from imide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the suitable polyimide film for polyimide / metal layered product, and it excellent in the adhesive property. The retention of the adhesive strength after being exposed to the environment of an elevated temperature or high-humidity/temperature in detail in addition to the adhesive property in a normal state is high, for example, is related with the manufacturing method of the polyimide film which functions good also in the environment of an elevated temperature or high-humidity/temperature, and the polyimide / metal layered product using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, it comes to be used under which hotter and highly humid severe environment, and polyimide / metal layered product, and a flexible printed wiring board provided with the characteristic of bearing such environment are strongly called for as the miniaturization of an electric appliance and advanced features progress and the use of a flexible printed wiring board is expanded. A flexible printed wiring board carries out direct lamination of the metal, such as a polyimide film and copper, by methods, such as vacuum evaporation and plating, or laminates metal layers, such as a polyimide film and copper foil, via adhesives, Polyimide / metal layered product is produced and it is obtained by etching and patterning a metaled portion. Therefore, it has been required that hot and highly humid environment, such as the mechanical property, electrical property, etc., should be borne also about a polyimide film.

[0003]Especially, it is especially strong to bear such environment and the adhesive property of the polyimide film is searched for.

[0004]Various \*\*\*\*\* are tried about the adhesive improvement of the polyimide film until now.

[0005]For example, the art of improving an adhesive property is indicated by the patent No. 1948445 by adding the organic compound of a titanium system to a polyimide film.

[0006]The polyimide in which the surface adhesive strength by which the coat was carried

out to JP,06-073209,A with the metal salt which consists of Sn, Cu, Zn, Fe, Co, Mn, or Pd has been improved is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the art indicated by the patent No. 1948445, since a titanium atom existed also in that a film colors remarkably and the inside of a film at high concentration, there was a problem of the brittleness of a film falling.

[0008]The art indicated by JP,06-073209,A, A modification effect is shallow, since it is weak, a surface treatment layer is removed by processing aiming at the surface washing of a film, and an adhesion improvement effect is lost, or, this invention persons with the problem that the adhesive strength retention in an environmental test-proof is not enough etc., The above-mentioned conventional problem was solved, and as a result of repeating research wholeheartedly that the flexible printed wiring board using the polyimide / metal layered product, and this using the polyimide film excellent in the high resistance to environment, its manufacturing method, and this should be provided, it resulted in this invention.

[0009]

[Means for Solving the Problem]the polyimide / metal layered product concerning this invention -- partial -- hardening and/or a polyamide acid film dried selectively -- water or solution -- immersion -- or, They are a polyimide film which applied water or solution to hardening and/or a polyamide acid film dried selectively selectively, and converted an amic acid into polyimide after that, and the polyimide / metal layered product which laminates a metal layer.

[0010]The polyimide / metal layered product concerning this invention may be not less than 60% before adhesive strength of a polyimide film in the 1-mm pattern width after being exposed to environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and a metal layer being exposed.

[0011]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film.

[0012]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with a vacuum deposition method.

[0013]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film by sputtering process.

[0014]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film with wet plating.

[0015]In one embodiment, the polyimide / metal layered product concerning this invention are obtained by laminating different metal from this metal, after carrying out direct lamination of the metal on a polyimide film.

[0016]In one operation pair mode, the polyimide / metal layered product concerning this

invention are obtained by laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives.

[0017] Said adhesives are epoxy adhesive, nylon system adhesives, acrylic adhesives, imide system adhesives, or these mixed stock adhesives preferably.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The polyimide / metal layered product of this invention have the characteristic excellent in the resistance to environment. They are polyimide / metal layered product with high reliability with in detail few falls of adhesive strength after being exposed to the high-humidity/temperature environment.

[0019] Hereafter, the embodiment of the manufacturing method of the polyimide film concerning this invention, a polyimide film, polyimide / metal layered product is described concretely.

[0020] First, a polyimide film concerning this invention and a manufacturing method for the same are explained.

[0021] Hardening or the polyamide acid film dried selectively can be manufactured in accordance with a publicly known method, if the point used in this invention of explaining in detail below selectively is removed. That is, a polyamide acid solution is cast and applied to a base material, and it is obtained by hardening chemically or thermally. Hardening chemically preferably is preferred from a viewpoint of the toughness of a film, breaking strength, and productivity.

[0022] Fundamentally, the polyamide acid which is a precursor of the polyimide used for this invention can apply all publicly known polyamide acid.

[0023] The polyamide acid used for this invention is usually manufactured by polymerizing under the controlled temperature conditions in the polyamide acid organic solvent solution which made dissolve a substantial equimolecular amount into an organic solvent, and was obtained in at least one sort of aromatic acid dianhydride, and at least one sort of diamine. these polyamide acid solutions -- usually -- 5 - 50wt% of concentration -- desirable -- 10 - 30wt% of concentration -- a charge is adjusted so that it may become 15 - 25wt% of concentration more preferably.

[0024] Although obtained by polyimide imide-izing polyamide acid, either the heat cure method and the chemicals cure method are used for imide-ization. The heat cure method is a method of advancing an imide-ized reaction only with heating without making a drying ring closure agent etc. acting. The chemicals cure method is a method of making the chemical conversion agent represented by acid anhydrides, such as an acetic anhydride, and the catalyst represented by tertiary amines, such as an isoquinoline, beta-picoline, and pyridine, acting on a polyamide acid organic solvent solution. The heat cure method may be used together by the chemicals cure method. The reaction condition of imide-izing may be changed by selection of the kind of polyamide acid, the thickness of a film, the heat cure method, and/or the chemicals cure method, etc.

[0025] On the partial target obtained by said heat cure method or the chemicals cure method, to hardening, the polyamide acid film dried selectively, or a polyimide film. The

polyimide film used for the polyimide / metal layered product of this invention is manufactured by converting polyamide acid into polyimide, after removing the excessive drop which remains in a film surface after water or solution is applied or immersed, and drying this film.

[0026]It is used in the meaning that a part of amide bond included in an early polyamide acid solution has imide-ized, saying the term "harden selectively" in this specification, or "dry selectively", or a part of volatile matter content contained in an early polyamide acid solution is carrying out evaporation desiccation. It differs from the term used for the purpose of hardening or being selectively dry to the whole film surface.

[0027]Here, the material used for the polyamide acid constituent which is a polyimide precursor is explained.

[0028]The suitable acid anhydride for the use in this polyimide, Pyromellitic dianhydride, 2,3,6,7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 1,2,5,6-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 2,2',3,3'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane dianhydride, 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane dianhydride, 1,1-bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethanedianhydride, 1,1-bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethanedianhydride, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methanedianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethanedianhydride, Oxydi phthalic acid dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride, p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride), an ethylene screw (trimellitic acid monoester acid anhydride), The mixture of independent or arbitrary rates can use these preferably including bisphenol A screws (trimellitic acid monoester acid anhydride) and those prototypes.

[0029]In the polyimide precursor polyamide acid constituent used in this invention, the most suitable acid dianhydride among these Pyromellitic dianhydride, It is 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, and p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride), and the mixture of independent or arbitrary rates can use these preferably.

[0030]The suitable diamine which can be used in the polyimide precursor polyamide acid constituent concerning this invention, 4,4'-diaminodiphenylpropane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, A - dichlorobenzidine, and benzidine, 3, and 3 '4, 4'-diamino diphenyl sulfide, 3,3'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 3,3'-diaminodiphenyl ether, 3,4'-diaminodiphenyl ether, 1,5-diaminonaphthalene, 4,4'-diaminodiphenyl diethylsilane, a 4,4'-diaminodiphenylsilane, 4,4'-diamino diphenylethyl phosphine oxide, 4,4'-diaminodiphenyl N-methylamine, 4,4'-diaminodiphenyl The mixture of independent or arbitrary rates can use these preferably including N-phenylamine, 1,4-diaminobenzene (p-phenylene diamine), 1,3-diaminobenzene, 1,2-diaminobenzene, and those prototypes. In these diamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether and especially p-phenylene diamine are preferred, and 100:0 to

0:100 and the mixture preferably mixed at a rate of 100:0 to 10:90 can use these preferably by a mole ratio.

[0031]The desirable solvent for compounding polyamide acid, It is an amide system solvent, i.e., N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, etc., and it is preferred to use the mixture of independent or arbitrary rates for N,N-dimethylformamide or N,N-dimethylacetamide.

[0032]The chemical conversion agent added to the polyamide acid constituent concerning this invention when performing imide-ization by the chemicals cure method, For example, an aliphatic acid anhydride, an aromatic acid anhydride, and N,N' - Dialkyl carbodiimide, Low-grade aliphatic halide and halogenation low-grade aliphatic halide, a halogenation lower-fatty-acid anhydride, an aryl phosphonic acid dihalogen ghost, a thionyl halogenide, or these two or more sorts of mixtures are mentioned. Among those, aliphatic series anhydrides, such as an acetic anhydride, a propionic anhydride, and anhydrous butyric acid, or two or more sorts of those mixtures can use preferably. As a quantity of a chemical conversion agent, it can use by one 1.2 to 5.0 times the rate of this still more preferably 1.0 to 8.0 times by a mole ratio to 1 mol of amic acid of polyamic acid varnish. When there is too little quantity of a chemical conversion agent, there is a tendency for an imidization ratio to become smaller than the suitable range, and if too large, decomposition will advance in the process in which hardening and/or the polyamide acid film dried selectively are formed selectively, and it will become difficult to reveal a target mechanical physical property.

[0033]In order to perform imide-ization effectively, it is preferred to use a catalyst for a chemical conversion agent simultaneously. As a catalyst, an aliphatic series tertiary amine, an aromatic tertiary amine, a heterocyclic tertiary amine, etc. are used. Among those, what is chosen from a heterocyclic tertiary amine can use preferably especially. Specifically, quinoline, an isoquinoline, beta-picoline, pyridine, etc. are used preferably. As a quantity of a catalyst, it can use by one 0.3 to 1.5 times the rate of this still more preferably 0.2 to 2.0 times by a mole ratio to 1 mol of amic acid of polyamic acid varnish. When too small, there is a tendency which becomes smaller than the range with a preferred imidization ratio, if too large, hardening will become quick, and casting on a base material becomes difficult.

[0034]Although this invention applies or immerses water or solution in hardening, the polyamide acid film dried selectively, or a polyimide film selectively, Although the compound in particular contained in solution is not limited as the solution, Ammonia, such as an ammonia solution and a hydrazine hydrate, sodium hydroxide, A potassium hydrate, calcium hydroxide, lithium hydroxide, magnesium hydroxide, Aluminium hydroxide, nickel hydroxide, cobalt hydroxide, sodium carbonate, Potassium carbonate, potassium sodium carbonate, calcium carbonate, magnesium carbonate, Barium carbonate, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, sodium acetate, Metal salt, such as potassium acetate, and dimethylamine, diethylamine, trimethylamine, Organic compounds, such as triethylamine, tributylamine, a triphenylamine, dibenzylamine, a piperazine, pyrazine, piperidine, pyridine, picoline, quinoline, an isoquinoline, and a bipyridine, may be preferred,



and two or more sorts of these mixtures may be sufficient as them.

[0035]Although the concentration of solution may use the thing of which concentration, concentration is 0 to 10% of the weight of a range preferably zero to 20% of the weight. When the solution whose concentration is too strong is used, there is a possibility that it may be generated by the sludge on a film and the appearance of the polyimide film obtained may be spoiled.

[0036]This invention is explained still more concretely.

[0037]Hardening, the polyamide acid film (henceforth a gel film) dried selectively, or a polyimide film can be selectively manufactured by a publicly known method fundamentally. Namely, by casting or applying a polyamide acid solution on base materials, such as a glass plate, an endless stainless steel belt, and a stainless steel drum, and imide-izing it thermally, Or a chemical conversion agent and a catalyst are mixed in a polyamide acid solution at low temperature, The solvent in a polyamide acid solution dries by carrying out the cast of this polyamide acid solution to film state, and heating it on a base material, succeedingly, the gel film of polyamide acid is obtained, and a polyimide film is obtained by imide-izing this still more nearly thermally or chemically. When performing the above-mentioned operation under existence of a chemical conversion agent and a catalyst, it is difficult for the polyamide acid of a basis and the polyimide which this imide-ized to exist simultaneously in a gel film actually, and to obtain the gel film of only a polyamide acid ingredient. As mentioned above, in this specification, the state of such a gel film is called the state where "hardening selectively" or "drying selectively" were carried out.

[0038]a gel film being in the interim phase of hardening to polyimide from polyamide acid, and having free-standing -- a volatile-matter-content content -- 5 to 500% of range -- 10 to 80% is in 20 to 50% of range 5 to 100% preferably. If it is preferred to use desiccation and the imide-ized polyimide film and it separates from the gel film of this range, it will be hard to reveal a predetermined effect.

[0039]A volatile-matter-content content is computed from the following formula 1.

$(A-B) \times 100/B$  .... The inside A and B of the formula 1 formula 1 expresses the following.

A: Weight B of a gel film : weight after heating a gel film for 20 minutes at 450 °C [0040]the imidization ratio of the gel film measured using an infrared absorption spectrometry method -- not less than 50% of range -- not less than 85% is in not less than 90% of range not less than 80% preferably. This range is preferred for the imidization ratio of a gel film, and if it separates, a predetermined effect cannot reveal it easily.

[0041]An imidization ratio is computed from the following formula 2 based on the measurement result of an infrared absorption spectrometry method.

$(C/D) \times 100/(E/F)$  .... The inside C, D, and E of the formula 2 formula 2 and F express the following.

C: absorption peak height D: of  $1370\text{-cm}^{-1}$  of a gel film -- absorption peak height E: of  $1500\text{-cm}^{-1}$  of a gel film -- absorption peak height F: of  $1370\text{-cm}^{-1}$  of a polyimide film -- the

absorption peak height of  $1500\text{-cm}^{-1}$  of a polyimide film [0042] Although the publicly known method which a person skilled in the art can use can be used for the method of applying water or solution to a gel film, For example, the coating method using gravure coating, a spray coat, a knife coating machine, etc. is available, and a photogravure coating machine can use preferably especially from control and the homogeneous viewpoint of coverage. As coverage, more than  $1\text{g}/\text{m}^2$  is preferred, and more than  $5\text{g}/\text{m}^2$  is still more preferred. If there is less coverage than this range, it will become difficult to control strength reduction. [0043] When immersed in water or solution, there is no restriction in particular and a general dip coating method can use. It is carried out by specifically dipping a gel film in the tub which put in the above-mentioned solution in batch continuously. About immersion time, 1 seconds or more are preferred. If immersion time is too short, it will become difficult to control strength reduction.

[0044] Since adding the process of removing the excessive drop of a film surface after water or solution is applied or immersed in a gel film can obtain the polyimide film which excelled [ film surface ] in uniform appearance, it is preferred. a liquid diaphragm according [ removal of a drop ] to a nip roll, an air knife, and a doctor blade -- wiping off and sucking up -- etc. -- a publicly known method is available and a nip roll may be preferably used from the viewpoints of the appearance of a film, liquid end nature, workability, etc.

[0045] The end of the gel film which applied or immersed water or solution is fixed, and the contraction at the time of hardening is avoided, it dries, and water, a residual solvent, a residual conversion agent, and a catalyst are removed, and polyamide acid is thoroughly converted into polyimide, and the polyimide film by the manufacturing method of this invention is obtained. It is preferred to be 500-600 °C in temperature preferably, and to heat for 15 to 400 seconds at the temperature of 450-620 °C, eventually, at this time. If time is long and/or it is higher than this temperature, the heat deterioration of a film will happen and a problem will arise. Conversely, a predetermined effect will not be revealed, if time is short and/or it is lower than this temperature.

[0046] The polyimide film obtained by the above-mentioned various methods, Plasticizers and antioxidants, such as inorganic matter or a filler of an organic matter, and an organophosphorus compound, may be added by a publicly known method, and publicly known physical surface treatment, such as corona discharge treatment and plasma discharge processing, and chemical cleaning, such as priming, are performed, and the still better characteristic can be given.

[0047] Next, the polyimide / metal layered product concerning this invention are explained. The polyimide / metal layered product concerning this invention laminate a metal layer on both sides or one side of a polyimide film. By all the methods of a person's skilled in the art common knowledge, although the manufacturing method of this polyimide / metal layered product is possible, For example, this layered product carries out direct lamination of the metal to the polyimide film manufactured by said method by methods, such as a vacuum

deposition method, sputtering process, the ion plating method, and plating. Under the present circumstances, or it laminates two or more kinds of metal one by one, it is also possible to mix two or more kinds of metal, and to laminate as an alloy. When laminating two or more kinds of metal one by one, the metal in particular of the foundation layer which carries out direct lamination to a polyimide film is not limited, but. Nickel, chromium, cobalt, palladium, molybdenum, tungsten, titanium, zirconiums, those alloys, and those compounds are nickel, a nickel alloy and a nickel compound, chromium, a chromium alloy, and a chromium compound desirable still more preferably. What formed one or more sorts of metal chosen from these groups as a foundation layer, and laminated the copper layer on this foundation layer further is preferred.

[0048]Although the thickness in particular of a metal layer is not specified, the thickness of the range whose thickness of a metal layer is 3-50 micrometers is a 3-35-micrometer range desirable still more preferably. A thickness of 10-100000 Å formed of a vacuum deposition method, the ion plating method, or sputtering process although the formation method in particular of the metal layer was not specified, either, It is preferably preferred 50-100000 Å-thick to form a metal layer with plating on the 100-50000-Å metal layer of thickness still more preferably at the target thickness.

[0049]Washing processing, heat-treatment, electric treatment, etc. may be pretreated, and it may be more desirable not to do the polyimide film surface for the purpose, such as cleaning, physical refining, and chemical modification, before forming a foundation layer.

[0050]Or it is producible in laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives, such as an epoxy system, a nylon system, acrylic, and an imide system. Under the present circumstances, surface treatments, such as coupling agent spreading, may be performed to the adhesion side of a metal layer. Two or more kinds of adhesives may be mixed and used.

[0051]Publicly known methods, such as a heat lamination and heat pressing, can be used for the method of laminating a polyimide film and a metal layer via adhesives. Adhesives are thoroughly stiffened with heating if needed.

[0052]Although the thickness of a polyimide film used for the polyimide / metal layered product concerning this invention can choose suitable thickness according to a use, it is specifically 5-50 micrometers more preferably 5-125 micrometers 5-300 micrometers.

[0053]the not less than 50% maintenance before the adhesive strength in the 1-mm pattern width after the resistance to environment is exposed to the environment of 121 °C/100%RH for 96 hours exposing the polyimide / metal layered product concerning this invention -- desirable -- not less than 60% maintenance -- it holds not less than 75% still more preferably. the not less than 50% maintenance before the adhesive strength in the 1-mm pattern width after being exposed at 150 °C for 200 hours being exposed -- desirable -- not less than 60% maintenance -- it holds not less than 75% still more preferably.

[0054]Next, the flexible printed wiring board concerning this invention is explained. A flexible printed wiring board is obtained by etching the metal part of the above-mentioned

polyimide / metal layered product by the wet type or a dry-type method, and patterning a predetermined circuit.

[0055]A predetermined element is mounted after patterning and a protective film is laminated on a metal layer if needed. Or protection resin is applied.

[0056]By using the polyimide / metal layered product concerning this invention, in severe environment, such as an elevated temperature and high humidity, it is durable and reliable polyimide / metal layered product can be obtained.

[0057]

[Example]although an example is given to below and the effect of this invention is explained concretely, this invention is not limited to the following examples, and the person skilled in the art can perform various change, correction, and change, without deviating from the range of this invention. According to JIS and C-6481, the peel estimated the adhesive strength of the flexible printed wiring board in an example 90 degrees by copper pattern 1 mm in width.

[0058](Comparative example 1) By a mole ratio, mix the conversion agent which becomes 17% of the weight of the DMF solution 90g of the polyamide acid compounded at a rate of 4/3/1 from the acetic anhydride 17g and 2g of isoquinolines, and pyromellitic dianhydride / 4,4'-diaminodiphenyl ether / p-phenylene diamine is stirred, Flow casting spreading was carried out at 700 micrometers in thickness on aluminum foil after defoaming by centrifugal separation. Defoaming was performed from stirring, cooling at 0 °. 110 ° of layered products of this aluminum foil and a polyamide acid solution were heated for 4 minutes, and the gel film which has free-standing was obtained. The residual volatile matter content of this gel film was 60 % of the weight, and the imidization ratio was 80%. This gel film was removed from aluminum foil, and it fixed to the frame. This gel film was heated for 1 minute each at 300 °, 400 °, and 500 °, and the 50-micrometer-thick polyimide film was manufactured.

[0059]one side of this polyimide film -- the vacuum evaporator (Japanese vacuum company make.) of an electron beam heating method 2000-A-thick copper was vapor-deposited using EBH-6, and also by sulfuric acid electrolytic copper plating (cathode-current-density 2 A/dm<sup>2</sup>, plating time 40 minutes), without using adhesives, copper was directly formed on the polyimide film and two-layer copper clad laminate was produced. According to JIS C-6481, the peel estimated copper after exposing this two-layer copper clad laminate to the environment of 121 °100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 ° for 200 hours, and the adhesive strength of the polyimide film 90 degrees by copper pattern 1 mm in width.

[0060]using nylon epoxy adhesive for this polyimide film -- electrolytic copper foil (the Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. make.) It pasted together to trade name 3ECVLP and 35 micrometers in thickness, three-layer copper clad laminate was produced, and the adhesive strength after being exposed to the environment of 121 °100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 ° for 200 hours was measured by the peel 90 degrees at copper

pattern 1 mm in width according to JIS C-6481.

[0061]The result of these measurement is shown in Table 1.

[0062](Example 1) After the gel film obtained by the same method as the comparative example 1 was immersed in water for 20 seconds and the nip roll removed the excessive drop, it heated on the same conditions as the comparative example 1, and the polyimide film was manufactured. The obtained polyimide film was the same tone as the comparative example 1. The copper clad laminate of two-layer and three layers was produced by the same method as the comparative example 1 using this polyimide film.

[0063]By the method same about these as the comparative example 1, the result of having measured the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 1.

[0064](Example 2) After applying 2% of the weight of calcium hydroxide solution to the gel film obtained by the same method as the comparative example 1 so that excessive liquid may not adhere to a film by a spray coat method, to it, it heated on the same conditions as the comparative example 1, and the polyimide film was manufactured to it. The obtained polyimide film was the same tone as the comparative example 1. The copper clad laminate of two-layer and three layers was produced by the same method as the comparative example 1 using this polyimide film.

[0065]By the method same about these as the comparative example 1, the result of having measured the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 1.

[0066](Example 3) After the gel film obtained by the same method as the comparative example 1 was immersed in 5% of the weight of triethylamine solution and the nip roll removed the excessive drop, it heated on the same conditions as the comparative example 1, and the polyimide film was manufactured. The obtained polyimide film was the same tone as the comparative example 1. The copper clad laminate of two-layer and three layers was produced by the same method as the comparative example 1 using this polyimide film.

[0067]By the method same about these as the comparative example 1, the result of having measured the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 1.

[0068]

[Table 1]

		[N/m]		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例 1	2層CCL	7 5 0	5 0 0	8 0 0
	3層CCL	1 1 0 0	8 0 0	1 0 0 0
実施例 2	2層CCL	7 0 0	4 5 0	6 5 0
	3層CCL	1 1 0 0	7 5 0	1 0 0 0
実施例 3	2層CCL	8 0 0	5 5 0	7 0 0
	3層CCL	1 2 0 0	8 0 0	1 0 0 0
比較例 1	2層CCL	5 0 0	5 0	1 0 0
	3層CCL	1 2 0 0	1 0 0	5 0 0

[0069](Comparative example 2) 3, 3, 4, 17% of the weight of the DMAc solution of the polyamide acid which compounded 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride / p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride) / p-phenylene diamine / 4,4'-diaminodiphenyl ether at a rate of 4/5/7/2 by the mole ratio. It used, and flow casting spreading was carried out at 700 micrometers in thickness on aluminum foil without mixing a conversion agent to this. 110 \*\* of layered products of this aluminum foil and a polyamide acid solution were heated for 10 minutes, and the gel film which has free-standing was obtained. The residual volatile matter content of this gel film was 70 % of the weight, and the imidization ratio was 60%. This gel film was removed from aluminum foil, and it fixed to the frame. This gel film was heated for 1 minute each at 300 \*\*, 400 \*\*, and 500 \*\*, and the 50-micrometer-thick polyimide film was manufactured.

[0070]one side of this polyimide film -- the vacuum evaporator (Japanese vacuum company make.) of an electron beam heating method 100-A-thick nickel is vapor-deposited using EBH-6, 1000-A-thick copper was vapor-deposited on the nickel layer, and also by sulfuric acid electrolytic copper plating (cathode-current-density  $2 \text{ A/dm}^2$ , plating time 40 minutes), without using adhesives, copper was directly formed on the polyimide film and two-layer copper clad laminate was produced. According to JISC-6481, the peel estimated copper after exposing this two-layer copper clad laminate to the environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 \*\* for 200 hours, and the adhesive strength of the polyimide film 90 degrees by copper pattern 1 mm in width.

[0071]using nylon epoxy adhesive for this polyimide film -- electrolytic copper foil (the Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. make.) It pasted together to trade name 3ECVLP and 35 micrometers in thickness, three-layer copper clad laminate was produced, and the adhesive strength after being exposed to the environment of 121 \*\*100%RH for 96 hours, and after neglecting it at 150 \*\* for 200 hours was measured by the peel 90 degrees at copper pattern 1 mm in width according to JIS C-6481.

[0072]The result of these measurement is shown in Table 2.

[0073](Examples 4-6) Except using the gel film obtained by the same method as the comparative example 2, copper clad laminate is produced for the polyimide film produced by the same method as Examples 1-3 by the same method as the comparative example 2, and the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 2 by the same method as the comparative example 3.

[0074]

[Table 2]

		[N/m]		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例 4	2層CCL	7 0 0	5 5 0	7 0 0
	3層CCL	1 0 0 0	7 5 0	9 0 0
実施例 5	2層CCL	7 0 0	5 0 0	6 5 0
	3層CCL	1 1 0 0	7 0 0	9 0 0
実施例 6	2層CCL	8 0 0	6 0 0	7 5 0
	3層CCL	1 0 0 0	7 5 0	9 0 0
比較例 2	2層CCL	4 0 0	5 0	1 5 0
	3層CCL	1 1 0 0	1 0 0	4 0 0

[0075](Comparative example 3) Copper clad laminate is produced by the same method as the comparative example 2 except compounding pyromellitic dianhydride / p-phenylenescrew (trimellitic acid monoester acid anhydride) / p-phenylene diamine / 4,4'-diaminodiphenyl ether at a rate of 5/5/4/6 by a mole ratio, The adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 3.

[0076](Examples 7-9) Except using the gel film obtained by the same method as the comparative example 3, copper clad laminate is produced for the polyimide film produced by the same method as Examples 1-3 by the same method as the comparative example 2, and the adhesive strength of the copper clad laminate of two-layer and three layers is shown in Table 3 by the same method as the comparative example 2. .

[0077]

[Table 3]

		[N/m]		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例 7	2層CCL	7 0 0	6 5 0	7 5 0
	3層CCL	9 0 0	8 5 0	1 0 0 0
実施例 8	2層CCL	6 5 0	6 0 0	6 0 0
	3層CCL	8 0 0	7 5 0	9 5 0
実施例 9	2層CCL	7 5 0	7 0 0	8 0 0
	3層CCL	9 0 0	8 0 0	1 0 0 0
比較例 3	2層CCL	3 0 0	5 0	1 0 0
	3層CCL	9 0 0	2 0 0	3 0 0

[0078]

[Effect of the Invention]As explained above, adhesive strength is excellent after the polyimide / metal layered product, and the flexible printed wiring board of this invention are exposed to a resistance to environment, especially a high-humidity/temperature environment. According to this, the profitableness that the polyimide / metal layered product, and the flexible printed wiring board suitable as an electric appliance circuit which operate without spoiling a function also under the environment where high-humidity/temperature is severe can be provided is given.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-355923  
(P2002-355923A)

(43)公開日 平成14年12月10日(2002.12.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 1 0 0
7/12		7/12	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2001-165790(P2001-165790)	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成13年5月31日(2001.5.31)	(72)発明者	蘇田 勝典 滋賀県大津市衣川1丁目26-25-207
		(72)発明者	赤堀 廉一 滋賀県大津市雄琴北2丁目23-6
		Fターム(参考)	4F100 AB01B AB01C AB17 AK25G AK48G AK49A AK49G AK53G AL05G BA02 BA03 BA07 BA10A BA10C CB00B EC18B EH46B EH66B EH71B GB43 JK06 JK17

(54)【発明の名称】 ポリイミド／金属積層体およびそれに好適なポリイミドフィルム

(57)【要約】

【目的】 高温高湿の環境下でも機能を損なうことなく作動する電気機器回路として好適なポリイミド／金属積層体及びフレキシブルプリント配線板を提供する。

【解決手段】 部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、該ポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化したポリイミドフィルムと、金属層を積層してなるポリイミド／金属積層体により上記課題が解決し、121℃100%RHの環境に96時間暴露した後の1mmパターン幅でのポリイミドフィルムと金属層との接着強度が暴露前の60%以上であることを特徴とするポリイミド／金属積層体がていきようされる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、該ポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化したポリイミドフィルムと、金属層を積層してなるポリイミド／金属積層体。

【請求項2】 121℃100％RHの環境に96時間暴露した後の1mmパターン幅でのポリイミドフィルムと金属層との接着強度が暴露前の60％以上であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項3】 部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、該ポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化してポリイミドフィルムとなし、このポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項1または2記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項4】 真空蒸着法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項3記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項5】 スパッタリング法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項3記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項6】 湿式メッキ法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる請求項3記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のポリイミド／金属積層体であって、ポリイミドフィルム上に金属を直接積層した後、該金属とは異なる金属を積層することにより得られるポリイミド／金属積層体。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のポリイミド／金属積層体であって、ポリイミドフィルムと金属層を、接着剤を介して積層することにより得られるポリイミド／金属積層体。

【請求項9】 接着剤がエポキシ系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項10】 接着剤がナイロン系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項11】 接着剤がアクリル系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項12】 接着剤がイミド系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

【請求項13】 接着剤がエポキシ、ナイロン、アクリル、イミドから選ばれる2種類以上の成分の混合系接着剤であることを特徴とする請求項8記載のポリイミド／金属積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は接着性に優れたポリ

イミド／金属積層体及びそれに好適なポリイミドフィルムに関する。更に詳しくは常態での接着性に加えて高温または高温高湿の環境に暴露した後の接着強度の保持率が高く、たとえば高温または高温高湿の環境でも良好に機能するポリイミドフィルムの製造方法およびそれを用いたポリイミド／金属積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電気機器の小型化、高機能化が進みフレキシブルプリント配線板の用途が拡大するに従って、より高温、高湿などの厳しい環境下で使用される様になり、このような環境に耐える特性を備えたポリイミド／金属積層体やフレキシブルプリント配線板が強く求められている。フレキシブルプリント配線板は、ポリイミドフィルムと銅などの金属を蒸着、メッキなどの方法で直接積層する、或いはポリイミドフィルムと銅箔などの金属層を接着剤を介して積層して、ポリイミド／金属積層体を作製し、金属の部分をエッチングしてパターンニングすることで得られる。したがってポリイミドフィルムについてもその機械的特性や電気特性など高温、高湿の環境に耐えることが要求されてきている。

【0003】 中でもポリイミドフィルムの接着性がこれらの環境に耐えることが特に強く求められている。

【0004】 ポリイミドフィルムの接着性改善についてはこれまでも種々の検討が試みられている。

【0005】 例えば、特許第1948445号には、ポリイミドフィルムにチタン系の有機化合物を添加することにより、接着性を改善する技術が開示されている。

【0006】 また、特開平06-073209号公報にはSn、Cu、Zn、Fe、Co、MnまたはPdからなる金属塩によってコートされた表面接着力の改善されたポリイミドが開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特許第1948445号に開示された技術では、フィルムが著しく着色することや、フィルムの内部にもチタン原子が高濃度で存在するためにフィルムの脆性が低下するなどの問題があった。

【0008】 また、特開平06-073209号公報に開示された技術は、改質効果が浅く、弱いため、フィルムの表面洗浄を目的とした処理で表面処理層が除去され接着改善効果がなくなったり、耐環境試験での接着強度保持率が十分ではないなどの問題があった本発明者らは、上記従来の問題点を解決し、高い耐環境性に優れたポリイミドフィルムとその製造方法、これを用いたポリイミド／金属積層体及びこれを用いたフレキシブルプリント配線板を提供すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、部分的に硬化及び／または部分的に

乾燥されたポリアミド酸フィルムを水または水溶液に浸漬、若しくは、部分的に硬化及び／または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムに水または水溶液を塗布し、その後アミド酸をポリイミドに転化したポリイミドフィルムと、金属層を積層してなるポリイミド／金属積層体である。

【0010】本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、121℃100%RHの環境に96時間暴露した後の1mmパターン幅でのポリイミドフィルムと金属層との接着強度が暴露前の60%以上であり得る。

【0011】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルム上に金属を直接積層することによって得られる。

【0012】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、真空蒸着法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる。

【0013】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、スパッタリング法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる。

【0014】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、湿式メッキ法によりポリイミドフィルム上に金属を直接積層することにより得られる。

【0015】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルム上に金属を直接積層した後、該金属とは異なる金属を積層することにより得られる。

【0016】ひとつの実施態様において、本発明にかかるポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルムと金属層を、接着剤を介して積層することにより得られる。

【0017】前記接着剤は、好ましくは、エポキシ系接着剤、ナイロン系接着剤、アクリル系接着剤、イミド系接着剤、または、これらの混合系接着剤である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のポリイミド／金属積層体は、耐環境性に優れた特性を有する。詳細には、高温高湿環境に暴露された後の、接着強度の低下の少ない信頼性の高いポリイミド／金属積層体である。

【0019】以下、本発明にかかるポリイミドフィルムの製造方法、ポリイミドフィルム、ポリイミド／金属積層体の実施の形態を具体的に説明する。

【0020】まず、本発明にかかるポリイミドフィルムおよびその製造方法について説明する。

【0021】本発明において使用される部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムは、以下に詳細に説明する点を除けば、公知の方法に従って製造することができる。即ちポリアミド酸溶液を支持体に流延、塗布し、化学的あるいは熱的に硬化することで得

られる。好ましくは化学的に硬化することが、フィルムの靱性、破断強度、及び生産性の観点から好ましい。

【0022】本発明に用いられるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、基本的には、公知のあらゆるポリアミド酸を適用することができる。

【0023】本発明に用いられるポリアミド酸は、通常、芳香族酸二無水物の少なくとも1種とジアミンの少なくとも1種を、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、得られたポリアミド酸有機溶媒溶液を、制御された温度条件下で、重合することによって製造される。これらのポリアミド酸溶液は通常5～50wt%の濃度、好ましくは10～30wt%の濃度、より好ましくは15～25wt%の濃度になるように、仕込量が調節される。

【0024】また、ポリイミドはポリアミド酸をイミド化して得られるが、イミド化には、熱キュア法及び化学キュア法のいずれかを用いる。熱キュア法は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。また、化学キュア法は、ポリアミド酸有機溶媒溶液に、無水酢酸等の酸無水物に代表される化学的転化剤と、イソキノリン、β-ピコリン、ピリジン等の第三級アミン類等に代表される触媒とを作用させる方法である。化学キュア法に熱キュア法を併用してもよい。イミド化の反応条件は、ポリアミド酸の種類、フィルムの厚さ、熱キュア法及び／または化学キュア法を選択等により、変動し得る。

【0025】前記熱キュア法または化学キュア法により得られる部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムまたはポリイミドフィルムに、水または水溶液を塗布、または浸漬した後にフィルム表面に残存する余分な液滴を取り除いた後にポリアミド酸をポリイミドに転化し、かつこのフィルムを乾燥することにより本発明のポリイミド／金属積層体に用いられるポリイミドフィルムが製造される。

【0026】本明細書における用語「部分的に硬化」或いは「部分的に乾燥」とは、初期のポリアミド酸溶液に含まれるアミド結合の一部がイミド化している、或いは初期のポリアミド酸溶液に含まれる揮発分の一部が蒸発乾燥しているという意味で用いられる。フィルム全面に対して、部分的に硬化或いは乾燥しているという意味で用いられる用語とは異なる。

【0027】ここで、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸組成物に用いられる材料について説明する。

【0028】本ポリイミドにおける使用のための適当な酸無水物は、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシ

フェニル) プロパン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物) 及びそれらの類似物を含み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0029】これらのうち、本発明において用いられるポリイミド前駆体ポリアミド酸組成物において最も適当な酸二無水物はピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物) であり、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0030】本発明にかかるポリイミド前駆体ポリアミド酸組成物において使用し得る適当なジアミンは、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルN-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルN-フェニルアミン、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、及びそれらの類似物を含み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。これらジアミンにおいて、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及びp-フェニレンジアミンが特に好ましく、また、これらをモル比で100:0から0:100、好ましくは100:0から10:90の割合で混合した混合物が好ましく用い得る。

【0031】ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N, N-ジメチルホルム

アミドまたはN, N-ジメチルアセトアミドを単独または、任意の割合の混合物を用いるのが好ましい。

【0032】また、イミド化を化学キュア法により行なう場合、本発明にかかるポリアミド酸組成物に添加する化学的転化剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N,N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリアルホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物が挙げられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族酸無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用い得る。化学的転化剤の量としては、ポリアミド酸ワニスのアミド酸1モルに対してモル比で1.0~8.0倍、さらに好ましくは1.2~5.0倍の割合で用い得る。化学的転化剤の量が少なすぎるとイミド化率が好適な範囲より小さくなる傾向があり、多すぎると部分的に硬化及び/または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムを形成する過程で分解が進行し目標の機械物性を発現しにくくなる。

【0033】また、イミド化を効果的に行うためには、化学的転化剤に触媒を同時に用いることが好ましい。触媒としては脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等が用いられる。それらのうち複素環式第三級アミンから選択されるものが特に好ましく用い得る。具体的にはキノリン、イソキノリン、β-ピコリン、ピリジン等が好ましく用いられる。触媒の量としては、ポリアミド酸ワニスのアミド酸1モルに対してモル比で0.2~2.0倍、さらに好ましくは0.3~1.5倍の割合で用い得る。少なすぎるとイミド化率が好適な範囲より小さくなる傾向があり、多すぎると硬化が速くなり、支持体上に流延するのが困難となる。

【0034】本発明は部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルムまたはポリイミドフィルムに水または水溶液を塗布、または浸漬するが、その水溶液としては、水溶液に含まれる化合物は特に限定されないが、アンモニア水、ヒドラジン水和物等のアンモニア類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ニッケル、水酸化コバルト、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カリウムナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の金属塩や、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリフェニルアミン、ジベンジルアミン、ピペラジン、ピラジン、ピペリジン、ピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピピリジン等の有機化合物が好ましく、これらの2種以上の混合物でもよい。

【0035】水溶液の濃度はどの濃度のものを用いても

よいが、濃度が0～20重量%、好ましくは0～10重量%の範囲である。過度に濃度の濃い水溶液を用いるとフィルム上に析出物が発生し、得られるポリイミドフィルムの外観が損なわれるおそれがある。

【0036】さらに具体的に、本発明を説明する。

【0037】部分的に硬化または部分的に乾燥されたポリアミド酸フィルム（以下ゲルフィルムという）またはポリイミドフィルムは、基本的には公知の方法で製造することができる。即ち、ポリアミド酸溶液をガラス板、エンドレスステンレスベルト、ステンレスドラムなどの支持体上に流延または塗布し、熱的にイミド化することによって、または化学的転化剤及び触媒を低温でポリアミド酸溶液中に混合し、引き続いてこのポリアミド酸溶液を支持体上にフィルム状にキャストし加熱することでポリアミド酸溶液中の溶剤が乾燥しポリアミド酸のゲルフィルムが得られ、これをさらに熱的に或いは化学的にイミド化することによりポリイミドフィルムが得られる。化学的転化剤及び触媒の存在下に上記の操作を行う場合には、現実的にはゲルフィルム中にもとのポリアミド酸とこれがイミド化したポリイミドが同時に存在し、ポリアミド酸成分のみのゲルフィルムを得ることは難しい。前述したように本明細書においては、このようなゲルフィルムの状態を、「部分的に硬化」或いは「部分的に乾燥」された状態と称している。

【0038】ゲルフィルムは、ポリアミド酸からポリイミドへの硬化の中間段階にあり、自己支持性を有し、揮発分含量は5～500%の範囲、好ましくは5～100%、より好ましくは10～80%、最も好ましくは20～50%の範囲にある。この範囲のゲルフィルムを乾燥及びイミド化したポリイミドフィルムを用いることが好適であり、外れると所定の効果が発現しにくい。

【0039】なお、揮発分含量は下記式1から算出される。

$$(A-B) \times 100 / B \cdots \text{式1}$$

式1中

A、Bは以下のものを表す。

A：ゲルフィルムの重量

B：ゲルフィルムを450℃で20分間加熱した後の重量

【0040】赤外線吸光分析法を用いて測定されるゲルフィルムのイミド化率は50%以上の範囲、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、最も好ましくは90%以上の範囲にある。ゲルフィルムのイミド化率はこの範囲が好適であり、外れると所定の効果が発現しにくい。

【0041】なお、イミド化率は赤外線吸光分析法の測定結果をもとに下記式2から算出される。

$$(C/D) \times 100 / (E/F) \cdots \text{式2}$$

式2中

C、D、E、Fは以下のものを表す。

C：ゲルフィルムの1370cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

D：ゲルフィルムの1500cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

E：ポリイミドフィルムの1370cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

F：ポリイミドフィルムの1500cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

【0042】ゲルフィルムに、水または水溶液を塗布する方法は、当業者が用い得る公知の方法を用い得るが、例えば、グラビアコート、スプレーコート、ナイフコーター等を用いた塗布方法が利用可能であり、塗布量の制御や均一性の観点より、グラビアコーターが特に好ましく用い得る。塗布量としては1g/m<sup>2</sup>以上が好ましく、5g/m<sup>2</sup>以上がさらに好ましい。塗布量がこの範囲よりも少ないと強度低下を抑制することが困難となる。

【0043】また、水または水溶液に浸漬する場合は、特に制限はなく、一般的なディップコート法が利用し得る。具体的には、上記溶液を入れた槽にゲルフィルムを連続的に、またはバッチで浸すことにより行われる。浸漬時間については1秒以上が好ましい。浸漬時間が短すぎると強度低下を抑制することが困難となる。

【0044】ゲルフィルムに水または水溶液を塗布、又は浸漬した後フィルム表面の余分な液滴を除去する工程を加えることが、フィルム表面にムラのない外観の優れたポリイミドフィルムを得ることが出来るので好ましい。液滴の除去は、ニップロールによる液絞り、エアナイフ、ドクターブレード、拭き取り、吸い取りなどの公知の方法が利用可能であり、フィルムの外観、液切り性、作業性等の観点より、ニップロールが好ましく用いられ得る。

【0045】水または水溶液を塗布または浸漬したゲルフィルムの端部を固定して硬化時の収縮を回避して乾燥し、水、残留溶媒、残存転化剤及び触媒を除去し、そしてポリアミド酸を完全にポリイミドに転化して、本発明の製造方法によるポリイミドフィルムが得られる。この時、最終的に450～620℃の温度で、好ましくは500～600℃の温度で、15～400秒加熱するのが好ましい。この温度より高い及び／または時間が長いと、フィルムの熱劣化が起こり問題が生じる。逆にこの温度より低い及び／または時間が短いと所定の効果が発現しない。

【0046】上記種々の方法で得られるポリイミドフィルムは、公知の方法で無機あるいは有機物のフィラー、有機リン化合物等の可塑剤や酸化防止剤を添加してもよく、またコロナ放電処理やプラズマ放電処理等の公知の物理的表面処理や、プライマー処理等の化学的表面処理を施し、さらに良好な特性を付与し得る。

【0047】次に、本発明に係るポリイミド／金属積層体について説明する。本発明に係るポリイミド／金属積層体は、ポリイミドフィルムの両面または片面に金属層を積層したものである。このポリイミド／金属積層体の製造方法は、当業者が周知のあらゆる方法により可能であるが、たとえば、この積層体は、前記方法により製造

されたポリイミドフィルムに、金属を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等の方法で直接積層したものである。この際、2種類以上の金属を順次積層する、或いは2種類以上の金属を混合して合金として積層することも可能である。2種類以上の金属を順次積層する場合、ポリイミドフィルムに直接積層する下地層の金属類は特に限定されないが、ニッケル、クロム、コバルト、パラジウム、モリブデン、タングステン、チタン、ジルコニウム、それらの合金、およびそれらの化合物が好ましく、さらに好ましくはニッケル、ニッケル合金およびニッケル化合物、クロム、クロム合金、クロム化合物である。これらの群から選択した1種以上の金属を下地層として形成し、さらに該下地層上に銅層を積層したものが好ましい。

【0048】金属層の厚みは特に規定されないが、金属層の厚みが3~50 $\mu\text{m}$ の範囲の厚みが好ましく、さらに好ましくは3~35 $\mu\text{m}$ 範囲である。金属層の形成方法も特に規定されないが、真空蒸着法、イオンプレーティング法またはスパッタリング法により形成された10~100000 $\text{\AA}$ の厚みの、好ましくは50~100000 $\text{\AA}$ の厚みの、さらに好ましくは100~50000 $\text{\AA}$ の厚みの金属層上に、メッキ法にて目的の厚みに金属層を形成するのが好ましい。

【0049】また、下地層を形成する前に、ポリイミドフィルム表面をクリーニング、物理的改質、化学的改質などの目的で、洗浄処理、加熱処理、電気処理などの前処理を行ってもよく、やらない方が好ましい場合もある。

【0050】或いはポリイミドフィルムと金属層を、エポキシ系、ナイロン系、アクリル系、イミド系などの接着剤を介して積層することで作製できる。この際金属層の接着面にカップリング剤塗布等の表面処理を施しても良い。また、2種類以上の接着剤を混合して用いても良い。

【0051】接着剤を介してポリイミドフィルムと金属層を積層する方法は、熱ラミネート、熱プレス等公知の方法が使用できる。また、必要に応じて加熱によって接着剤を完全に硬化させる。

【0052】本発明にかかるポリイミド/金属積層体を使用する、ポリイミドフィルムの膜厚は、用途に応じて適切な厚さを選択し得るが、具体的には5~300 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~125 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは、5~50 $\mu\text{m}$ である。

【0053】また、本発明にかかるポリイミド/金属積層体は、その耐環境性が、121℃100%RHの環境に96時間曝露した後の1mmパターン幅での接着強度が暴露前の50%以上保持、好ましくは60%以上保持、さらに好ましくは75%以上保持する。また、150℃で200時間曝露した後の1mmパターン幅での接着強度が暴露前の50%以上保持、好ましくは60%以上保

持、さらに好ましくは75%以上保持する。

【0054】次に、本発明にかかるフレキシブルプリント配線板について説明する。フレキシブルプリント配線板は、上記のポリイミド/金属積層体の金属部分を湿式或いは乾式の方法でエッチングし所定の回路をパターンニングすることで得られる。

【0055】パターンニングの後所定の素子を実装し、必要に応じて保護フィルムを金属層の上に積層する。或いは保護樹脂を塗布する。

【0056】本発明にかかるポリイミド/金属積層体を用いることにより高温、高湿等の厳しい環境において、耐久性があり、信頼性の高いポリイミド/金属積層体を得ることができる。

【0057】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、及び改変を行い得る。実施例中のフレキシブルプリント配線板の接着強度はJIS、C-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで評価した。

【0058】(比較例1) ピロメリット酸二無水物/4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジアミンをモル比で4/3/1の割合で合成したポリアミド酸の17重量%のDMF溶液90gに無水酢酸17gとイソキノリン2gからなる転化剤を混合、攪拌し、遠心分離による脱泡の後、アルミ箔上に厚さ700 $\mu\text{m}$ で流延塗布した。攪拌から脱泡までは0℃に冷却しながら行った。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃4分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は60重量%であり、イミド化率は80%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ50 $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを製造した。

【0059】このポリイミドフィルムの片面に電子線加熱方式の真空蒸着装置(日本真空社製、EBH-6)を用いて厚み2000 $\text{\AA}$ の銅を蒸着し、更に硫酸電気銅メッキ(陰極電流密度2A/dm<sup>2</sup>、メッキ時間40分)により、接着剤を使うことなくポリイミドフィルム上に直接銅を形成して2層銅張積層板を作製した。この2層銅張積層板を121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の銅とポリイミドフィルムの接着強度をJIS C-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで評価した。

【0060】このポリイミドフィルムにナイロン・エポキシ系接着剤を用いて電解銅箔(三井金属鉱業社製、商品名3ECVLP、厚み35 $\mu\text{m}$ )と張り合わせ3層銅

張積層板を作製し、121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の接着強度をJISC-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで測定した。

【0061】これらの測定の結果を表1に示す。

【0062】（実施例1）比較例1と同様の方法で得たゲルフィルムを、水に20秒間浸漬し、ニップロールで余分な液滴を除去した後、比較例1と同じ条件で加熱し、ポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルムは比較例1と同様の色合いであった。このポリイミドフィルムを用いて比較例1と同様の方法で2層、及び3層の銅張積層板を作製した。

【0063】これらについて比較例1と同様の方法で、2層および3層の銅張積層板の接着強度を測定した結果を表1に示す。

【0064】（実施例2）比較例1と同様の方法で得たゲルフィルムに、2重量%の水酸化カルシウム水溶液をスプレーコート方式で余分な液がフィルムに付着しないように塗布した後、比較例1と同じ条件で加熱し、ポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルム\*20

\*ムは比較例1と同様の色合いであった。このポリイミドフィルムを用いて比較例1と同様の方法で2層、及び3層の銅張積層板を作製した。

【0065】これらについて比較例1と同様の方法で、2層および3層の銅張積層板の接着強度を測定した結果を表1に示す。

【0066】（実施例3）比較例1と同様の方法で得たゲルフィルムを、5重量%のトリエチルアミン水溶液に浸漬し、ニップロールで余分な液滴を除去した後、比較例1と同じ条件で加熱し、ポリイミドフィルムを製造した。得られたポリイミドフィルムは比較例1と同様の色合いであった。このポリイミドフィルムを用いて比較例1と同様の方法で2層、及び3層の銅張積層板を作製した。

【0067】これらについて比較例1と同様の方法で、2層および3層の銅張積層板の接着強度を測定した結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

		IN/m		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例1	2層CCL	750	500	800
	3層CCL	1100	800	1000
実施例2	2層CCL	700	450	650
	3層CCL	1100	750	1000
実施例3	2層CCL	800	550	700
	3層CCL	1200	800	1000
比較例1	2層CCL	500	50	100
	3層CCL	1200	100	500

【0069】（比較例2）3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物/p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）/p-フェニレンジアミン/4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で4/5/7/2の割合で合成したポリアミド酸の17重量%のDMAc溶液を用い、これに転化剤を混合しないでアルミ箔上に厚さ700μmで流延塗布した。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110℃10分間加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムの残揮発分含量は70重量%であり、イミド化率は60%であった。このゲルフィルムをアルミ箔から剥がし、フレームに固定した。このゲルフィルムを300℃、400℃、500℃で各1分間加熱して厚さ50μmのポリイミドフィルムを製造した。

【0070】このポリイミドフィルムの片面に電子線加熱方式の真空蒸着装置（日本真空社製、EBH-6）を用いて厚み100オングストロームのニッケルを蒸着し、ニッケル層の上に厚み1000オングストロームの銅を蒸着し、更に硫酸電気銅メッキ（陰極電流密度2A/dm<sup>2</sup>、メッキ時間40分）により、接着剤を使うことなくポリイミドフィルム上に直接銅を形成して2層銅

張積層板を作製した。この2層銅張積層板を121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の銅とポリイミドフィルムの接着強度をJISC-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで評価した。

【0071】このポリイミドフィルムにナイロン・エポキシ系接着剤を用いて電解銅箔（三井金属鉱業社製、商品名3ECLP、厚み35μm）と張り合わせ3層銅張積層板を作製し、121℃100%RHの環境に96時間曝露した後および、150℃で200時間放置した後の接着強度をJISC-6481に従って銅パターン幅1mmで90度ピールで測定した。

【0072】これらの測定の結果を表2に示す。

【0073】（実施例4～6）比較例2と同様の方法で得られたゲルフィルムを用いること以外は実施例1～3と同様の方法で作製したポリイミドフィルムを、比較例2と同様の方法で銅張積層板を作製し、比較例3と同様の方法で2層および3層の銅張積層板の接着強度を表2に示す。

【0074】

【表2】

		[N/m]		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例4	2層CCL	700	550	700
	3層CCL	1000	750	900
実施例5	2層CCL	700	500	650
	3層CCL	1100	700	900
実施例6	2層CCL	800	600	750
	3層CCL	1000	750	900
比較例2	2層CCL	400	50	150
	3層CCL	1100	100	400

【0075】（比較例3）ピロメリット酸二無水物／p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）／p-フェニレンジアミン／4，4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で5／5／4／6の割合で合成する以外は比較例2と同様の方法で銅張積層板を作製し、2層および3層の銅張積層板の接着強度を表3に示す。

【0076】（実施例7～9）比較例3と同様の方法で\*

10\* 得られたゲルフィルムを用いること以外は実施例1～3と同様の方法で作製したポリイミドフィルムを、比較例2と同様の方法で銅張積層板を作製し、比較例2と同様の方法で2層および3層の銅張積層板の接着強度を表3に示す。

【0077】

【表3】

		[N/m]		
		初期	121℃100%RH96hr	150℃200hr
実施例7	2層CCL	700	650	750
	3層CCL	900	850	1000
実施例8	2層CCL	650	600	600
	3層CCL	800	750	950
実施例9	2層CCL	750	700	800
	3層CCL	900	800	1000
比較例3	2層CCL	300	50	100
	3層CCL	900	200	300

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリイミド／金属積層体及びフレキシブルプリント配線板は耐環境性、特に高温高湿環境に暴露された後での接着強度が優れる。これによれば、高温高湿の厳しい環境下でも

機能を損なうことなく作動する電気機器回路として好適なポリイミド／金属積層体及びフレキシブルプリント配線板を提供することができるという有利性が与えられる。